







ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

FÜNFUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 305 Textfiguren

(Abgeschlossen Dezember 1925 — Februar 1926)

MIT REGISTER FÜR BAND 31 BIS 35



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1926



Inhalt.

Erstes Heft.

Abgeschlossen am 1. Dezember 1925.

Zweites Heft.

Abgeschlossen am 9. Dezember 1925.

Drittes Heft.

Abgeschlossen am 23. Dezember 1925.

Viertes Heft.

Abgeschlossen am 31. Dezember 1925.

Fünftes Heft.

Abgeschlossen am 9. Januar 1926.

Sechstes Heft.

Abgeschlossen am 11. Januar 1926.

Siebentes Heft.

Abgeschlossen am 19. Januar 1926.

Achtes und neuntes Heft.

Abgeschlossen am 4. Februar 1926.

Zehntes Heft.

Abgeschlossen am 8. Februar 1926.

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 26. Februar 1926.

Zur Feinstrukturfrage.

Von **L. Janicki** und **E. Lau** in Charlottenburg.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Neue Berechnung von $\Delta\nu$ der Balmerlinien auf Grund von photographischen Aufnahmen, die Gehrcke und Lau mit der Lummer-Gehrcke-Platte früher erhalten haben. Unter Berücksichtigung auch der lichtschwächeren Aufnahmen findet sich für H_α der Wert $\Delta\nu = 0{,}307$, für H_β: 0,305 und für H_γ: 0,315. — Gegenüberstellung des Rubinowicz-Kramersschen Auswahlprinzips und des ersten Auswahlprinzips von Sommerfeld, welches auf Grund der Messungen von Paschen an He λ 4686 aufgegeben wurde. Es wird gezeigt, daß nach Berichtigung der Paschenschen Messungen durch Leo nunmehr das erste Auswahlprinzip Sommerfelds die beobachteten Feinstrukturen besser wiedergibt als das Auswahlprinzip von Rubinowicz-Kramers.

Nachdem die Meßmethoden an planparallelen Platten und Stufengittern eingehend[1]) erörtert worden sind, entstand die Frage, ob bei Berücksichtigung der verschiedenen die Messung beeinflussenden Umstände sich aus den früher erhaltenen photographischen Aufnahmen genauere Ergebnisse gewinnen lassen als zuvor.

Bei der Wiederholung der Messung an den photographischen Platten von Gehrcke und Lau wurden nicht nur die früher benutzten Platten herangezogen, sondern auch einige lichtschwächere Aufnahmen. Alle Aufnahmen sind in der Phys.-Techn. Reichsanstalt mit einem Apparat nach Koch-Goos im Verhältnis 1 : 1 mit kleinen Ausschlägen registriert worden. Ein Vergleich mit anderen Photometrierungen nach Koch-Goos im Verhältnis 1:8 hat ergeben, daß die Resultate identisch sind. Bei den Registrierungen mit kleinen Ausschlägen hat man den Vorteil, die kleinen Kurven sehr bequem unter dem Miskroskop eines Komparators ausmessen zu können.

Es wurden die Konstanten der Lummer-Gehrcke-Platte neu bestimmt. Der Brechungsexponent wurde an der Platte selbst gemessen. An dem einen Ende der Platte wurde eine Fläche angeschliffen, die einen Winkel von 59° 56′ 36,3″ mit der einen Fläche bildete.

Die Dicke der Platte wurde durch Herrn Kösters in der Phys.-Techn. Reichsanstalt bestimmt, sie beträgt $4{,}624_7$ mm.

[1]) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. **67**, 283, 1922; E. Lau, Phys. ZS. **25**, 60, 1924; G. Hansen, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 17, 1924; L. Janicki, Ann. d. Phys. **76**, 561, 1925.

Als Dispersionsformel wurde folgende Gleichung nach **Hartmann** benutzt:

$$n = 1{,}491\,524_6 + \frac{73{,}8125_2}{\lambda - 1655{,}96}.$$

Es wurden für diese Gleichung die Brechungsexponenten von 16 Linien zwischen He 6678 und Hg 4046 bestimmt.

Es beträgt demnach

$$n_{H_\alpha} = 1{,}506\,56_7,$$
$$n_{H_\beta} = 1{,}514\,55_2,$$
$$n_{H_\gamma} = 1{,}519\,02_0.$$

Es ergibt sich als Abstand der einzelnen Ordnungen

$$\Delta\lambda_{\max H_\alpha} = 0{,}4036_1 \text{ Å.-E.}$$
$$\Delta\lambda_{\max H_\beta} = 0{,}2158_0 \text{ Å.-E.}$$
$$\Delta\lambda_{\max H_\gamma} = 0{,}1693_9 \text{ Å.-E.}$$

Es folgen nunmehr die Meßresultate für H_α. Die Ergebnisse wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Abstand der Schwärzungsmaxima von H_α.

Ordnungszahl der Interferenzen	2	3	4	5
Platte (schwach), registriert 1 : 1 . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}132_7$	$0{,}131_7$	$0{,}130_3$	$0{,}128_4$
Platte (stark), registriert 1 : 1 . . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}131_5$	$0{,}131_7$	$0{,}131_1$	$0{,}129_9$
Platte (stark), registriert 1 : 8 . . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}133_7$	$0{,}132_1$	$0{,}130_6$	$0{,}130_1$
Mittel $\Delta\lambda$	$0{,}132_6$	$0{,}131_8$	$0{,}130_7$	$0{,}129_5$
Mittel aus der 2. und 3. Ordnung	$0{,}132_2$			

Aus der Tabelle sieht man, daß die Aufnahmen von **Gehrcke** und **Lau** frei von photographischen Effekten sind, wie sie z. B. bei **Shrum** durch **Janicki** nachgewiesen sind. Es zeigt sich aber eine Schrumpfung des Wertes bei den höheren Ordnungen. Es sind daher zur Messung im Gegensatz zu früher nur die äußersten Ordnungen benutzt. Es ist zunächst festzustellen, wie hervorragend die Übereinstimmung der neueren Messungen für H_α nunmehr ist.

Shrum-Janicki . . . . $\Delta\nu = 0{,}302$
Hansen[1]) . . . . $\Delta\nu = 0{,}309$
Gehrcke-Lau (neu ausgewertet) $\Delta\nu = 0{,}307$

[1]) G. Hansen, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **5**, 56, 1924.

Der Wert der Abstände der Schwärzungsmaxima beträgt also etwa $\Delta\lambda = 0{,}132$ Å.-E, $\Delta\nu = 0{,}306$. Nun ist von größtem Interesse, daß gerade dieser Wert schon einmal theoretisch abgeleitet ist. Birge [1]) hat eine Zusammenstellung der verschiedenen Theorien gegeben; sie ist in Fig. 1 abgedruckt.

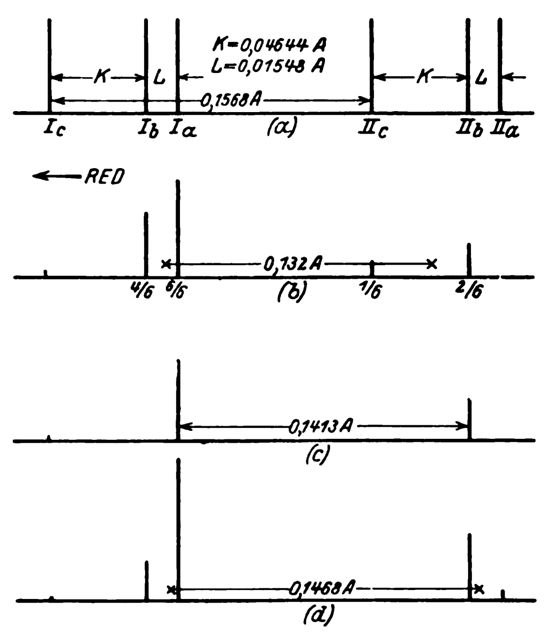


Fig. 1.

a) Die Lage der Feinstrukturkomponenten ohne Auswahlprinzip.
b) Intensitätsverhältnisse nach der ursprünglichen Sommerfeldschen Theorie [2]).
c) „ ohne elektrisches Feld nach Bohr-Kramers.
d) „ mit einem Feld von 100 Volt/cm nach Bohr-Kramers.

Wie man sieht, hat Birge in seiner Fig. b mit der Sommerfeldschen Auswahlregel $m \geqq n$, $m' \geqq n'$ genau den Wert 0,132 Å.-E. berechnet. Es ist sehr auffällig, daß diese hervorragende Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung so wenig beachtet ist. Unter Zugrundelegung der Rubinowicz-Bohr- Kramersschen Theorie kommen größere Werte heraus, die experimentell nicht bestätigt sind. Besonders die Annahme eines elektrischen Feldes macht die Verhältnisse ungünstiger. Die von Hansen gefundenen Unsymmetrien sprechen mehr für die Auffassung der Fig. 1 b, wenn auch die Intensitätsverhältnisse andere sind.

[1]) R. T. Birge, Phys. Rev. (2) **17**, 589, 1921.
[2]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **51**, 1, 1916.

Sommerfeld selbst hat seine ursprüngliche Theorie zugunsten des Auswahlprinzips nach Rubinowicz-Kramers aufgegeben. Der Grund dafür war die Funkenlinie He 4686. Von ihr sagte seinerzeit Sommerfeld: „Es ist nun sehr merkwürdig, daß Paschen bei der obengenannten He-Linie eine Form der Anregung gefunden hat, welche die Gültigkeit unserer Quantenungleichungen in der einen oder anderen Form aufzuheben scheint: Die stoßweise Anregung durch Entladung großer Elektrizitätsmengen.“ Unter den vielen Komponenten von He 4686 ist es besonders die Komponente 4685, 307, die maßgebend für das Verlassen der ersten Theorie von Sommerfeld war. Nun hat, wie Gehrcke auf dem Physikertag in Danzig 1925 berichtet hat, Leo gefunden, daß diese Linie überhaupt nicht zu den Serienlinien gehört (die Linie ist in der Fig. 2 durchstrichen), sondern sie ist eine Bandenlinie des Goldsteinschen Heliumspektrums, als solche auch von Curtis bereits eingeordnet. Läßt man nun die Bandenlinie fort, so wird man jetzt der ersten von Sommerfeld selbst verlassenen Theorie (vgl. das in Fig. 2 gezeichnete Schema) den Vorzug gegenüber der zweiten Theorie geben:

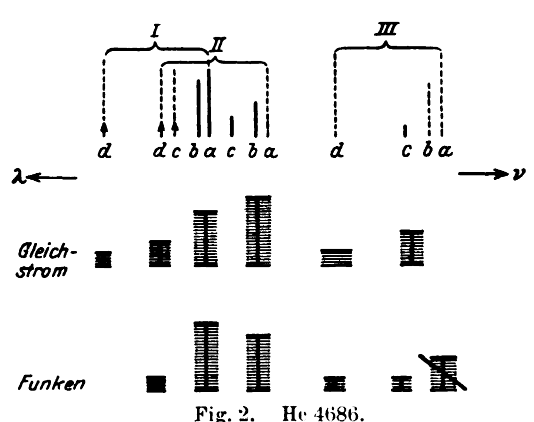


Fig. 2. He 4686.

Jetzt ist ohne weiteres die schwache Komponente III d erlaubt. Von den Komponenten I d und II d ist wohl I d noch zweifelhaft, da sie auf dem photometrierten Bilde der Linie nicht sicher vorhanden ist. Das Auftreten der Linie II d, einer Komponente, die bei Funken im photometrierten Bilde fehlt, ist nach dem ursprünglichen Sommerfeldschen Schema bedingt zulässig.

Bezüglich des numerischen Wertes von $\Delta\nu_H$ wird man sagen können, daß er unter Zugrundelegung obiger Auffassung nahezu der theoretische sein muß. Bei H_α schwankt, wie Gehrcke und Lau gefunden haben, das Intensitätsverhältnis der einzelnen Komponenten. Die hierdurch bedingte Unsicherheit der Messung wird wenige Prozent nicht überschreiten. Eine Entscheidung der Frage kann nur bei Berücksichtigung der höheren Glieder der Serien getroffen werden.

Was die Messungen von $\Delta\nu_H$ an der Heliumlinie 4686 anlangt, so ergeben sich auch hier Schwierigkeiten. Bei Annahme der ersten Sommerfeldschen Theorie wird das Auftreten der Komponente IIc verlangt. Diese Komponente ist in den bisherigen Aufnahmen von den benachbarten Linien nicht getrennt erhalten worden, wohl aber zeigen die benachbarten Komponenten Schwankungen der Intensität bei verschiedener Erregungsart. Allgemein kann man nur sagen: wenn unter Zugrundelegung des Auswahlprinzips nach Rubinowicz-Kramers sich der Wert $\Delta\nu_H = 0{,}365$ ergab, so fällt er bei Annahme des ersten Sommerfeldschen Auswahlprinzips um einige Prozent kleiner aus.

Für die Klärung der Frage dürfte die weitere Untersuchung von H_β und H_γ sehr wichtig sein. Wir haben deshalb die alten Platten von diesen Linien gleichfalls noch einmal diskutiert und folgende Werte gefunden.

H_β.

	2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung
Platte (schwach), registriert 1 : 1 . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}072_5$	$0{,}071_7$	$0{,}072_9$
Dieselbe Platte, registriert 1 : 8 . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}072_6$	$0{,}071_8$	$0{,}071_5$
Mittel	$0{,}072_5$	$0{,}071_7$	$0{,}072_2$
Mittel aller Werte	$0{,}072_1$ Å.-E., $\Delta\nu = 0{,}305_3$		

H_γ.

	2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung
Platte (schwach), registriert 1 : 1 . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}059_5$	$0{,}058_8$	$0{,}059_3$
Dieselbe Platte, registriert 1 : 8 . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}059_1$	$0{,}059_7$	$0{,}059_7$
Mittel	$0{,}059_3$	$0{,}059_3$	$0{,}059_5$
Mittel aller Werte	$0{,}059_4$ Å.-E., $\Delta\nu = 0{,}315_8$		

Die Übereinstimmung mit den Werten der anderen neuen Messungen ist nicht besonders gut, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

	Shrum-Janicki	Hansen	Neuer Wert
$\Delta\nu_{H_\beta}$ . . .	0,322	0,321	0,305
$\Delta\nu_{H_\gamma}$ . . .	0,318	0,322	0,315

Man sieht, daß die beiden neuen Werte kleiner als die anderen sind. Daß diese Kleinheit der Werte durch Schrumpfung überlagerter Komponenten verursacht ist, ist wenigstens bei H_β unwahrscheinlich, da die

Einsattelung zwischen den Komponenten in der Schwärzungskurve etwa 40 Proz. beträgt.

Der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Theorie von Sommerfeld ist übrigens bezüglich des Wertes von $\Delta \nu$ für H_β und H_γ kleiner als für H_α. Die experimentellen Werte bleiben bei H_β und H_γ hinter dem theoretisch geforderten zurück. Wenn man den Starkeffekt zur Erklärung heranzuziehen sucht (vgl. Fig. 1 d), so ist zu bemerken, daß er den Dublettabstand nur größer werden lassen kann, die Differenz also um so fühlbarer wird.

Die Tatsache, daß bei H_β und H_γ bisher ein zu kleiner Wert gefunden worden ist, ist um so auffälliger, als bei den höheren Gliedern der Heliumserien[1]) für $\Delta \nu_H$ kleinere Werte, als man sie theoretisch erwartet hatte, gefunden worden sind.

[1]) E. Lau, Phys. ZS. **25**, 66, 1924.

Zur Frage der relativistischen Keplerbewegung.

Von **Gerold von Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 19. Oktober 1925.)

Der Ausdruck „relativistisch“ sollte präziser festgelegt werden. Die Whittakersche Methode ergibt als „relativistische“ Perihelstörung des Merkur nicht 7, sondern rund 22 bzw. 36 Bogensekunden im Jahrhundert je nach der gemachten Voraussetzung.

Die Ausdrücke „Relativitätstheorie“ und „relativistisch“ werden im heutigen Sprachgebrauch nicht nur der populären Literatur, sondern auch der wissenschaftlichen keineswegs eindeutig angewendet. Dabei sehe ich davon ab, daß der großen Mehrzahl der Nichtphysiker und Nichtmathematiker der Unterschied zwischen der sogenannten Speziellen Relativitätstheorie, die man wohl die „Lichtgeometrie der Lorentztransformation“ nennen könnte, und der Allgemeinen Relativitätstheorie, aus der die Lorentztransformation so gut wie verschwunden[1]) ist, vielfach recht unklar[2]), ja mitunter fast unbekannt ist und gemeinhin mit einigen Schlagworten abgetan wird.

Zumeist pflegt übersehen zu werden, daß der Übergang Einsteins von der Speziellen Relativitätstheorie zur Allgemeinen allein schon deshalb notwendig war, weil, ganz abgesehen von einem Gravitationsfelde, die erstere allen krummlinigen Bewegungen hilflos gegenüberstand. Was man deutlich sofort erkennt, wenn man beispielweise den bekannten Einsteinschen Eisenbahnzug[3]), der die Unmöglichkeit einer präzisen Definition der Gleichzeitigkeit beweisen soll, im Kreise herumfahren läßt und von einem beliebigen Punkte aus innerhalb oder außerhalb des Kreises das Lichtsignal[4]) gibt.

Nach der relativistischen Gesamttheorie ist nun die Spezielle Relativitätstheorie nur außerhalb eines Gravitationsfeldes als „Grenzfall der

---

[1]) Sie spielt dort bekanntlich nur insofern noch eine Rolle, als ihr gegenüber die Kovarianz der relativistischen Gravitationsformeln postuliert wird.

[2]) Eines der eigenartigsten Bücher ist: Die Relativitätstheorie Einsteins im Lichte der Philosophie, Bern 1921, von D. Grabowsky. Der Verfasser, ein schrankenloser Bewunderer Einsteins, glaubt, diesem weniger mit Philosophie als mit Mathematik Denkfehler nachgewiesen zu haben, die Einstein gewiß nicht begangen hat, und trägt eine neue Relativitätstheorie vor, die weder die Relativisten noch die Nichtrelativisten befriedigen dürfte.

[3]) A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie, 2. Aufl., 1917, S. 17.

[4]) Gibt man es vom Mittelpunkt aus, so ist die „Gleichzeitigkeit“ einwandfrei und genau definiert.



allgemeinen" „richtig", wie natürlich auch die Planetenbahnen in „unendlicher" Entfernung von der Sonne schließlich zu geraden Linien werden müßten. In einem Gravitationsfelde ist aber nur die Allgemeine Relativitätstheorie „richtig". Genauer wäre: die Spezielle Relativitätstheorie ist für die Himmelsmechanik überhaupt unbrauchbar, in einem Gravitationsfelde ist die Allgemeine allein verwendbar.

Trotzdem wenden die Relativisten auch auf Zentralbewegungen unbedenklich beide Arten von Relativitätstheorien an, als ob sie, wenn auch nicht identisch, so doch gleichberechtigt wären. So leitet z. B. auch F. Kottler in seinem Referat über Relativitätstheorie in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften[1]) die relativistische Perihelstörung zunächst nach den Rechenvorschriften der Allgemeinen Relativitätstheorie ab, was bekanntlich etwa 43″ im Jahrhundert ergibt, fügt dann aber hinzu[2]): „nach der Speziellen Relativitätstheorie" betrage diese Störung „ein Sechstel des Wertes der Allgemeinen Relativitätstheorie". Also etwa 7″.

Bei der Behandlung der modernen Atommodelle ist, obwohl es sich hier um eine Zentralbewegung handelt, immer nur von der Speziellen Relativitätstheorie die Rede, und M. v. Laue sucht die Nichtverwendung der Allgemeinen Relativitätstheorie bei der Elektronenbewegung wie folgt[3]) zu begründen: „die den theoretischen Physikern schon bekannte, aber vielleicht bisher nicht gedruckte Antwort lautet: Weil das keinen merklichen Unterschied in den Größen der Terme ausmacht ...". Zugegeben, daß natürlich der Unterschied in der Perihelbewegung zwischen beiden Theorien durch die Beobachtung der Spektrallinien nicht zu fassen ist. Allein es handelt sich hier nicht nur um einen quantitativen Unterschied, sondern um eine grundsätzliche Frage. Denn W. Pauli jr. betont in seinem Referat über Relativitätstheorie in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften[4]) ausdrücklich, daß die Lorentztransformation in der Allgemeinen Relativitätstheorie „ihren Sinn verliert" und fügt hinzu: „Von diesem Standpunkt aus kann also die Spezielle Relativitätstheorie nur bei Abwesenheit von Gravitationsfeldern richtig sein." Ohne Zweifel ist somit nach korrekter relativistischer Auffassung die Spezielle Relativitätstheorie für das Sonnensystem ebenso wie für das Atommodell falsch, nur die Allgemeine Relativitätstheorie ist zulässig. Setzt sich also

---

[1]) **6**, 2 B, 205—211.
[2]) A. a. O., S. 212.
[3]) Ann. d. Phys. **66**, 284, 1921.
[4]) **5**, 2 B, 703.

ein Relativist über die Tatsache hinweg, daß die Effekte beider Theorien sich wie 1 : 6 verhalten, weil ihm dieser Unterschied vom empirischen Standpunkt aus durchaus gleichgültig [1]) vorkommt, so muß er billigerweise jede Hypothese, sofern sie nur eine Perihelbewegung von ungefähr demselben Betrag liefert, für das Atommodell wie für das Sonnensystem mindestens als gleichwertig mit den beiden Einsteinschen Theorien anerkennen, die sich zudem im Gravitationsfelde wie im Coulombschen Felde gegenseitig widersprechen. Es ist deshalb unzulässig, die Feinstruktur der Balmerlinien geradezu als zwingendes Beweismittel [2]) für die Unanfechtbarkeit der Einsteinschen Hypothesen auszugeben. Aus der Astronomie ist hinlänglich bekannt, daß Apsidenbewegungen stets auftreten, wenn es sich um Störungen der reinen Keplerbewegung handelt, und daß diese Störungen in sehr vielen Fällen säkularer Art sind, wie es im vorliegenden Falle notwendig ist.

Sieht man aber näher zu, so ist es gar nicht die eigentliche Spezielle Relativitätstheorie, die bisher mit Erfolg auf das Atommodell angewendet wurde, sondern vielmehr die Hypothese, daß die Masse eine Funktion der Geschwindigkeit ist. Der Kürze wegen sei gestattet, diese Hypothese als „K. Th. M.“ (kinetische Theorie der Masse) zu bezeichnen [3]) und ihren Unterschied von der Speziellen Relativitätstheorie kurz zu beleuchten. Die K. Th. M. ist durch den physikalischen Versuch für Materie (jedenfalls im atomaren Zustand) so wohl begründet, daß ihre Anwendung auch auf größere Massenkomplexe gerechtfertigt erscheint. Die K. Th. M. darf also fraglos „als anerkannte und allgemein bekannte Grundlage der Naturforschung angesehen werden“ [4]). Aber sie ist durchaus nicht identisch mit der Speziellen Relativitätstheorie. Das zeigt sofort ein Blick in das erwähnte Referat von W. Pauli jr. [5]). Daß die Dynamik der Speziellen Relativitätstheorie keineswegs eindeutig festliegt, weil über die Definition der Kraft für ein bestimmtes Bezugssystem gestritten

---

[1]) Vgl. auch das Vorwort zur 1. Auflage von A. S. Eddington: Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung, übersetzt von A. Ostrowski 1925.

[2]) So A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, im Kap. 6, und z. B. W. Pauli, a. a. O. S. 678.

[3]) Ohne damit irgend zu beabsichtigen, diesen Namen etwa zur allgemeinen Einführung vorzuschlagen.

[4]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Vorwort.

[5]) Enz. d. math. Wiss. **5**, 2, S. 543—566; besonders die geschichtlichen Abschnitte. Auch was Fr. Kottler, Enz. d. math. Wiss. **6**, 2 B, S. 160ff., als „Spezielle Relativitätstheorie“ vorträgt, ist nur auf den ersten Seiten wirklich diese Theorie. Von S. 162 unten an wird mit einem Male und unvermittelt der Begriff der Masse in die ursprünglich rein phoronomische Theorie hineingebracht.

werden kann, geht ebenfalls aus den Ausführungen[1]) von W. Pauli jr. hervor. Dort betont der Verfasser, daß er unter „relativistischer Mechanik“[2]) die Mechanik der Lorentztransformation verstehe, mithin eine Mechanik, die auf der Lichtgeometrie der Lorentztransformation beruht, also einer nichteuklidischen Geometrie, die sich von der euklidischen zwar nicht durch ein neues Parallelenaxiom oder verwandte Axiome unterscheidet, aber als Axiom die Lorentztransformation voraussetzt. Nämlich

$$x_2 = \frac{x_1 - v t_1}{\cos \psi}, \quad t_2 = \frac{t_1 - \frac{v}{c^2} x_1}{\cos \psi}, \quad \text{wo} \quad \sin \psi = \frac{v}{c} \tag{1}$$

ist[3]), d. h. eine Bedingungsgleichung zwischen einer Raumkoordinate und der Zeit. Allein heute wissen wir, daß diese ausschließlich aus dem negativen Ausfall des Michelsonschen Interferenzversuchs hergeleitete Formel eine nur hinreichende, keineswegs aber eine notwendige Begründung dieses negativen Erfolges darstellt und als allgemeines Naturgesetz bedenklich erschüttert ist. Denn der besagte Interferenzversuch hat neuerdings bekanntlich in 2000 m Höhe ein positives Ergebnis gehabt. Und hinterher muß man sich sagen: nur der zufällige Umstand, daß die Abweichungen der Lichtgeometrie der Lorentztransformation dank der gewaltigen Größe der Lichtgeschwindigkeit quantitativ so ungemein geringfügig ausfallen, hat einen allgemeinen Protest des gesunden Menschenverstandes gegen die Lorentztransformation und alles weitere, was aus ihr herausgearbeitet wurde, so lange Zeit verhindert. Nur ein Beispiel: Das wunderliche Additionstheorem[4]) der Geschwindigkeiten in der Relativistik ist selbstredend als Additionstheorem von bestimmten eigenartig gebauten Funktionen zweier Argumente mathematisch genau so einwandfrei, wie irgend ein anderes derartiges Additionstheorem, z. B. das der elliptischen Funktionen. Um aber jenem Additionstheorem auch nur einigermaßen einen physikalischen Sinn zu unterlegen, was bei einem physikalisch so durchsichtigen Vorgang keinerlei Schwierigkeiten verursachen sollte, bedarf es der ausgesprochensten Sophismen.

In sich widerspruchsfreie Geometrien und Phoronomien ließen sich auch auf Grund ganz anderer Bedingungsgleichungen als der Lorentztransformation ohne weiteres ausarbeiten und, sobald der entscheidende

[1]) Enz. d. math. Wiss. **5**, 2, 673.
[2]) A. a. O., Anm. 213a.
[3]) c Lichtgeschwindigkeit.
[4]) Z. B. Enz. d. math. Wiss. **5**, 2, 561 ff.

Parameter klein genug ist (wie dort $1/c^2$ im Verhältnis zu den in der betreffenden Dynamik vorkommenden Geschwindigkeitsquadraten), mit der Wirklichkeit in genügende Übereinstimmung bringen.

Die K. Th. M. hat aber offenbar mit einer zwangsläufigen Verkopplung von Raum und Zeit gar nichts zu tun. Sie besagt einfach

$$m = \frac{m_0}{\cos\psi}, \quad \sin\psi = \frac{v}{c} \tag{2}$$

(m Masse, m_0 Ruhmasse). Zwischen ihr und der Lorentztransformation besteht nur eine äußerliche, formelle Ähnlichkeit, indem in beiden Theorien derselbe $\cos\psi$ im Nenner auftritt. Die Lorentztransformation ist rein phoronomisch und erörtert den Massenbegriff überhaupt nicht. Dabei ist das Hineinspielen der Lichtgeschwindigkeit c um so unvermittelter, als gleichzeitig das Dasein des Äthers in Abrede gezogen wird. Damit verliert die Lichtgeschwindigkeit die Eigenschaft einer durch physikalische Beobachtung ermittelten Größe, obschon diese Größe je nach dem Medium, d. h. je nach der Beimengung von Materie zum Äther größer oder kleiner als z. B. 299860 km/sec $\pm$ 30 gefunden wurde. Ähnlich wie die Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Medien verschieden ist. Vielmehr wird c für den Relativisten zu einer mystischen „Grenzgeschwindigkeit der Welt“, die nach der Speziellen Relativitätstheorie (aber nur nach dieser; die Allgemeine Relativitätstheorie hebt dieses Axiom wieder auf) niemals überschritten werden könne. Und dieses, ohne daß dafür ein empirisch einleuchtender Grund angegeben werden könnte: denn der Äther ist abgeschafft. Tatsächlich liegt eben nur die rein formelle Ursache vor, daß $\cos\psi$ reell bleiben muß. Bei $v > c$ würde er imaginär und $\sin\psi > 1$.

Die K. Th. M. dagegen läßt unsere altbewährte, logisch klare und befriedigende Vorstellung von Raum und Zeit unangetastet und macht lediglich den ohnehin nicht ohne weiteres vorstellbaren Begriff der Masse, die von der alten Dynamik stillschweigend als Konstante behandelt wurde[1]), zu einer Funktion der jeweiligen Translationsgeschwindigkeit des Körpers.

Daß in dieser Theorie die Lichtgeschwindigkeit als Parameter auftritt, leuchtet vollkommen ein. Denn wenn das Vorhandensein eines Äthers angenommen wird, so werden die gegenseitigen Wirkungen zweier bewegter Massen, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch eben diesen Äther

[1]) Weil sie da, wo es sinnfällig geprüft werden konnte (mit der Wage), tatsächlich als Konstante erscheint.



übertragen. Die Lichtgeschwindigkeit aber ist offenbar für den Äther ganz ähnlich ein Charakteristikum der Substanz, wie es die Schallgeschwindigkeit für Gase oder sonstige materielle Körper ist[1]). Dabei ist es — auch im „freien Äther" — keineswegs nötig, daß die Lichtgeschwindigkeit eine absolute Konstante sei. Vielmehr ist es sehr wohl denkbar, daß der Äther in der Nähe von Massen, besonders von großen Massen, Modifikationen erleidet, die kleine Änderungen der Lichtgeschwindigkeit mit sich bringen. Überdies liegt dann die Annahme durchaus nahe, daß der so modifizierte Äther an den betreffenden Himmelskörpern haftet und von ihnen mitgeführt wird und daß, je größer die Massen sind, desto mehr Äther mitgeführt wird. Wenn im Gegensatz dazu die Allgemeine Relativitätstheorie eine sogenannte „Metrik des Raumes" als Ursache der Bewegungserscheinungen heranzieht, den Äther aber leugnet, so ist es verstandesmäßig unbefriedigend, der Lichtgeschwindigkeit, also einer Geschwindigkeit eines Lichtquants in einem materie- und ätherfreien Raume oder gar einer ganz abstrakt formulierten Grenzgeschwindigkeit der Welt, die an sich in dem betrachteten dynamischen System gar nicht auftritt, einen Einfluß auf die Bewegungserscheinungen in diesem System zuzuschreiben.

Vom Standpunkt der K. Th. M. aus ist man auch der Notwendigkeit überhoben, mit Lewis und Tolman[2]) postulieren zu müssen, daß hinsichtlich des Impulsvektors und der skalaren kinetischen Energie gewisse Erhaltungssätze bestehen, die gegenüber der Lorentztransformation invariant zu sein haben.

Noch viel weniger benötigt man des vierdimensionalen Raumes, auf den ja bei Behandlung des Atommodells auch der Relativist nicht zurückgreift, ohne den aber die Allgemeine Relativitätstheorie sinnlos wird. In der Heranziehung weiterer Raumdimensionen als der sinnfälligen kann nur eine Rechenmethode erblickt werden, für deren Anwendung oder Nichtanwendung das Ökonomieprinzip entscheidend sein sollte. Nur scheint es, als ob gerade die durch die differentialgeometrische Rechenmethode herbeigeführte Kompliziertheit an sich ein Punkt wäre, auf den die Relativisten besonders stolz[3]) sind, wie auf eine königliche Kunst, die dem Nichtrelativisten zu schwierig wäre.

[1]) Womit aber durchaus nicht gesagt sein soll, daß der Äther als eine Art von Gas aufgefaßt und etwa mit der kinetischen Theorie der Gase behandelt werden sollte.

[2]) W. Pauli jr., a. a. O., S. 675.

[3]) Vgl. die Bemerkung von A. Thirring, Naturwissenschaften 13, 447, 1925, Nr. 21.

Dabei enthält die Allgemeine Relativitätstheorie bekanntlich eine einwandfrei eindeutige Aussage in dynamischer Beziehung überhaupt nicht mehr [1]), und mit der Lorentztransformation, mit der bei krummlinigen Bewegungen nichts mehr anzufangen ist, obwohl sie zu der gesamten Relativistik den Anstoß gab, unterhält sie nur noch die lose Beziehung, daß ihr gegenüber die Kovarianz der neu abgeleiteten Gravitationsformeln gefordert wird. An das Dreikörperproblem mit den Rechenmethoden der Allgemeinen Relativitätstheorie heranzutreten, hat die Relativistik verständigerweise bisher gar nicht versucht. Denn wenn sie schon das Einfache verwickelt gestaltet hat, ist sie hier von vornherein zum Scheitern verurteilt.

Die Wissenschaft hat die Pflicht, eine scharfe Grenzlinie zwischen Relativitätstheorie und K. Th. M. zu ziehen. Aber selbst wenn sie dies noch nicht tun wollte, müssen doch Sätze wie [2]): „Was für die Allgemeine Relativitätstheorie die Perihelbewegung des Merkur bedeutet, das bedeutet für die Spezielle Relativitätstheorie und für die Atomstruktur der Tatsachenkomplex der Feinstruktur", entschieden bestritten werden.

Denn im ersten Falle stellt die Theorie, wie in der neueren Literatur wiederholt bemerkt wurde, die Beobachtungen eben nicht dar [3]). Im zweiten Falle haben wir nicht einmal ein argumentum e silentio, denn die Beobachtungen vermögen über den entscheidenden Punkt, d. h. den Betrag der Perihelbewegung überhaupt nichts auszusagen. Endlich können Atomstruktur und Spezielle Relativitätstheorie nicht als gleichwertige Theorien hingestellt werden, die durch denselben Tatsachenkomplex bewiesen würden. Überdies müßten im Falle des Atommodells (wie dies im Falle des Merkur längst geschah) sämtliche sonstigen möglichen Ursachen für eine Apsidenbewegung sorgfältig, und zwar quantitativ diskutiert werden, was vorderhand kaum möglich erscheint.

Daß die Lorentztransformation (1) nicht unter der Hand als „relativistische Massenveränderlichkeit" bezeichnet werden darf, ist klar. Denn in den Einsteinschen Theorien sind ursprünglich nur Raum und Zeit gegenseitig relativ. In der für das Gravitationsfeld ersonnenen Allgemeinen Relativitätstheorie aber hat der Begriff „Masse" oder gar „relativistische Massenveränderlichkeit" überhaupt keinen Platz.

[1]) Vgl. S. Mohorovičić, Astr. Nachr. **223**, 84, Anm. 7, 1924.

[2]) A. Sommerfeld, a. a. O., S. 419.

[3]) Einsteins Theorie verlangt 43″, die neueste Diskussion der Beobachtungen höchstens 28″ bis 39″, was a. a. O., S. 412, Anm. mehr verschwiegen als angedeutet wird.

Die Masse ist dort nur in dem Parameter $\alpha = \frac{\varkappa M}{8\pi}$ (M Sonnenmasse, $\varkappa$ Anziehungskonstante) oder $\alpha = 2\frac{k^2}{c^2}$ (k Gaußsche Konstante, die ebenfalls ein Substitut für die Sonnenmasse ist) versteckt enthalten. Aber gerade dieser Parameter ist eben nicht veränderlich, sondern eine Konstante[1]).

Auch die Energie ist in der Allgemeinen Relativitätstheorie explizite gar nicht mehr zu finden, sondern nur verschleiert in dem bekannten Impulsenergietensor[2]) enthalten. Daher suchen wir dort vergeblich nach einer klaren Definition der kinetischen Energie. Die Definition

$$T = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\cos\psi} - 1\right), \quad \sin\psi = \frac{v}{c} \qquad (2\,\mathrm{a})$$

gehört aus den oben angeführten Gründen nicht der Speziellen Relativitätstheorie an, sondern der K. Th. M. In der Allgemeinen Relativitätstheorie aber ist die Dynamik unter Ausschaltung des Massenbegriffs völlig zur Differentialgeometrie des vierdimensionalen Raumes geworden. Ein Gedanke, der übrigens schon auf Lagrange zurückgeht, nur daß dieser darin lediglich eine Rechenmethode erblickte und nicht daran dachte, Raum und Zeit in gegenseitige funktionelle Abhängigkeit zu bringen.

Nun entsteht die Frage, wie groß die Perihelbewegung für die K. Th. M. sei.

Nennt man $p = a(1 - e^2)$ den Parameter der Ellipse, a ihre große Halbachse, e ihre Exzentrizität, k die Gaußsche Konstante und schreibt $\frac{k}{c} = A$[3]), so ist nach den relativistischen Methoden in der Speziellen Relativitätstheorie die Perihelbewegung[4]) während eines Planetenumlaufs $\Delta\varpi = \frac{\pi \cdot A^2}{p}$, was für den Merkur 7″ im Jahrhundert ergibt. Auch ich

[1]) So wenigstens unzweifelhaft die Allgemeine Relativitätstheorie, wie sie von Einstein geschaffen wurde. Was sich mit einem veränderlichen α erzielen läßt, davon am Schluß.

[2]) Vgl. W. Pauli jr., a. a. O., S. 638, 682, 720.

[3]) Man darf A kurzerhand die Aberrationskonstante nennen, obwohl die Astronomie unter letzterer gewöhnlich den Ausdruck $\frac{k}{c \cdot \sqrt{1 - e^2} \cdot \sin 1''}$ versteht, worin e die Exzentrizität der Erdbahn bedeutet. Da $e < 0{,}017$, ist der Unterschied $< 0{,}2$ Prom.; somit unmerklich.

[4]) F. Kottler, a. a. O., S. 212.



war [1]) bis jetzt des Glaubens, dieser Betrag gelte auch für die K. Th. M. Doch kamen mir Bedenken, so daß ich die Aufgabe einmal nach der Methode behandelte, die E. T. Whittaker in seiner „Analytischen Dynamik der Punkte und starren Körper" [2]) vorträgt.

Die Sonnenmasse sei M, die Planetenmasse m, die Anziehungskonstante f; der Radiusvektor (d. h. die gegenseitige Entfernung der Mittelpunkte von M und m) sei r. In der K. Th. M. ist wie oben (2a) die kinetische Energie für den Planeten definitionsgemäß

$$T = c^2 (m - m_0) = m_0 c^2 \frac{1 - \cos \psi}{\cos \psi}, \quad \text{für } \sin \psi = \frac{v}{c}, \tag{3}$$

wofür man, wie eine einfache Rechnung zeigt, auch schreiben kann

$$T = \frac{m_0 v^2}{\cos \psi (1 + \cos \psi)}. \tag{3a}$$

Sieht man dies als die Gesamtenergie des Systems an, so enthält diese Annahme die stillschweigende Voraussetzung, daß der Zentralkörper im Raume fest wäre. Streng genommen trifft dies aber nicht zu und man hat auf die Massenveränderlichkeit auch des Zentralkörpers Rücksicht zu nehmen. Betrachtet man in (2) v als relative Geschwindigkeit nicht nur des Planeten bezogen auf die Sonne, sondern auch der Sonne bezogen auf den Planeten, so wird die kinetische Energie des gesamten Systems offenbar

$$T = c^2 (M_0 + m_0) \frac{1 - \cos \psi}{\cos \psi}, \tag{3b}$$

und da man offenbar die Masseneinheit beliebig wählen, also $M_0 + m_0 = 1$ setzen kann, darf man schreiben

$$T = c^2 \frac{1 - \cos \psi}{\cos \psi} = \frac{v^2}{\cos \psi (1 + \cos \psi)}. \tag{3c}$$

Die Durchführung der Rechnung zeigt indessen, daß die Formel (3a) (fester Zentralkörper) und die Formel (3c) hinsichtlich des Effekts der kinetischen Energie dasselbe Schlußergebnis liefern, weil, wie man sich bei der Durchrechnung überzeugen kann, bei Anwendung von (3a) der Faktor m_0 aus der Endformel wieder herausfällt [3]).

Nicht ebenso verhält es sich hinsichtlich der potentiellen Energie. Da wir nicht wissen, wo sie eigentlich ihren Sitz hat, läßt sich von vorn-

[1]) Ann. d. Phys. **72**, 229, 1923; vgl. ZS. f. Phys. **25**, 239 (17), 1924, so auch A. Wilkens, F. Wacker, W. de Sittler, vgl. F. Kottler, a. a. O., S. 171, Anmerkung 10, 11, 12.

[2]) 1924 übersetzt von F. und K. Mittelsten-Scheid, S. 333, 334.

[3]) Welche Masseneinheit gewählt wird, ist also hier ganz gleichgültig.



herein darüber streiten, ob die Beziehung (2) gleichzeitig auch in die potentielle Energie

$$V = -\frac{f}{r}(M + m)$$

eingeführt werden darf oder nicht. Im letzteren Falle[1]) hätte man $M = M_0$ und $m = m_0$ zu setzen und man hätte mit der in der Astronomie üblichen Bezeichnung $f . M_0 = k^2$, wenn die Sonnenmasse als Einheit gewählt wird,

$$V = -\frac{k^2(1 + m)}{r}. \tag{4 a}$$

Im ersten Falle wäre bei festem Zentralkörper

$$V = -\frac{f}{r}\left(M_0 + \frac{m_0}{\cos\psi}\right), \tag{4 b}$$

was aber bei der Kleinheit[2]) von m_0 und von $\frac{v^2}{c^2}$ praktisch auf dasselbe hinausläuft, wie das vorige. Dagegen wäre im ersten Falle, bei beweglich angenommenem Zentralkörper,

$$V = -\frac{f}{r}\frac{M_0 + m_0}{\cos\psi}. \tag{4 c}$$

Alle drei Fälle können[3]) somit durch

$$V = -\frac{k^2}{r}\cos^{2\sigma}\psi \tag{4 d}$$

behandelt werden, worin für Fall (4 a) und (4 b) nachträglich $\sigma = 0$, für Fall (4 c) $\sigma = -\frac{1}{2}$ zu setzen ist.

Wählt man als abhängige Veränderliche der Aufgabe Polarkoordinaten $q_1 = w$, $q_2 = r$, wo $x = r . \cos w$, $y = r . \sin w$ ist, so ist offenbar

$$v^2 = \dot{q}_2^2 + q_2^2\,\dot{q}_1^2. \tag{5}$$

Die Impulskoordinaten sind nach bekannten Formeln der Dynamik

$$p_i = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i}(T - V) \qquad (i = 1, 2).$$

---

[1]) Ebenso für das Atommodell, wo an Stelle von M und m die konstanten Ladungen des Kerns und des Elektrons treten.

[2]) $\frac{m}{M} \sim \frac{1}{6000000}$.

[3]) Wenn man sich überdies erlaubt, $m \sim \frac{1}{6} . 10^{-6}$ gegen die Einheit zu vernachlässigen.

Dies gibt[1]) mit (3c) und (4d)

$$p_1 = q_2^2 q_1 \cos^{-3}\psi; \quad p_2 = q_2 \cos^{-3}\psi, \tag{6}$$

also

$$\dot q_1 = p_1 q_2^{-2} \cos^3\psi; \quad \dot q_2 = p_2 \cos^3\psi. \tag{7}$$

Aus (7), (5) und (3c) folgt

$$T = (1 + \cos\psi)^{-1} . \cos^5\psi \cdot (p_2^2 + p_1^2 q_2^{-2}). \tag{8}$$

Nun ist die Hamiltonsche Funktion[2])

$$H = p_1 \dot q_1 + p_2 \dot q_2 - T + V,$$

d. h. mit (6), (7), (8) und (4d):

$$H = (p_2^2 + p_1^2 q_2^{-2}) \cdot \frac{\cos^3\psi + \cos^4\psi - \cos^5\psi}{1 + \cos\psi} - \frac{k^2}{r} \cos^{2\sigma}\psi. \tag{9}$$

Das Whittakersche Verfahren ist nun kurz folgendes: Wenn h eine Integrationskonstante ist, so gibt die Auflösung der Gleichung $H + h = 0$ nach p_1 sofort $p_1 = -K(p_2, q_2, h)$. Die Funktion K enthält q_1 nicht, ist folglich ein Integral des transformierten kanonischen Systems

$$\frac{d q_2}{d q_1} = \frac{\partial K}{\partial p_2}; \quad \frac{d p_2}{d q_1} = -\frac{\partial K}{\partial q_2}.$$

Man wiederholt das Verfahren und setzt $K = -g$, wo g eine neue Integrationskonstante ist. So bleibt schließlich die einzige Gleichung

$$\frac{d q_1}{d q_2} = \frac{\partial L}{\partial g}, \tag{10}$$

wo $L = -p_2$ ist und nur noch die Variable q_2 enthält, so daß (10) durch eine Quadratur integriert werden kann.

In unserem Falle folgt aus $H + h = 0$ und (9) zunächst

$$p_2^2 + p_1^2 q_2^{-2} - W = 0 \quad \text{und} \quad p_1^2 + p_2^2 q_2^2 = q^2 W,$$

wo

$$W = \Phi \cdot \left[\frac{k^2}{r} \cos^{2\sigma}\psi - h\right]; \quad \cos^{2\sigma}\psi \simeq 1 - \sigma \frac{v^2}{c^2} \tag{11}$$

und

$$\Phi = \frac{1 + \cos\psi}{\cos^3\psi + \cos^4\psi - \cos^5\psi} \sim 2\left(1 + \lambda \cdot \frac{v^2}{c^2}\right); \quad \lambda = \frac{3}{4} \tag{12}$$

---

[1]) In den Ausdrücken (6) für p_i entsteht (wegen des partiellen Differentialquotienten von V) streng genommen noch ein kleines Zusatzglied $= -\frac{\sigma}{r}\frac{k^2}{c^2}$ zu $\cos^{-3}\psi$. Es fällt aber aus (9) bis auf Größen der Ordnung A^4 wieder heraus, wie man sich bei der Durchrechnung leicht überzeugt. Für $\sigma = 0$ ist die Frage völlig belanglos.

[2]) Siehe z. B. Whittaker, a. a. O., S. 280, 281 und S. 41.

ist. Man erhält weiter

$$g = (W q_2^2 - p_2^2 q_2^3)^{1/2} \text{ und } p_2 = -L = (W - g^2 q_2^{-2})^{1/2},$$

und (10) wird zu

$$\frac{dq_1}{dq_2} = \frac{dw}{dr} = \frac{\partial L}{\partial g} = \frac{g}{r^2}\left(W - \frac{g^2}{r^2}\right)^{-1/2}. \qquad (13)$$

Führt man in (13) die Näherungsausdrücke (11), (12) für W und Φ ein und erinnert sich, daß man in diesen wegen des kleinen Faktors $\frac{1}{c^2}$, wie in der reinen Ellipse, $v^2 = k^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)$ setzen darf, so erhält man zunächst [1])

$$W = 2\left\{\frac{k^2}{r}\left[1 + (\lambda - \sigma) A^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)\right] - h\left[1 + \lambda A^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)\right]\right\}$$

und, indem man $\frac{1}{r} = u$ setzt, statt (13)

$$-\frac{dw}{du} = g\left[-2h_1 + 2k_1^2 u - g_1^2 u^2\right]^{-1/2}, \qquad (14)$$

worin

$$h_1 = h(1 - \lambda A^2 a^{-1}),\ k_1^2 = k^2(1 - 2h\lambda k^{-2} A^2 - (\lambda - \sigma) A^2 a^{-1})$$

und

$$g_1^2 = g^2[1 - 4k^2 g^{-2}(\lambda - \sigma) A^2] \qquad (15)$$

ist. Gleichung (14) gibt integriert

$$w + \text{const} = g \cdot g_1^{-1} \cdot \arccos\left(-1 - \frac{g_1^2}{k_1^2}u\right)\cdot\left(1 - 2h_1\frac{g_1^2}{k_1^4}\right)^{-1/2}.$$

Hieraus folgt, wenn ϖ eine Integrationskonstante ist, und wenn statt u wieder $\frac{1}{r}$ gesetzt wird,

$$r = \frac{a_1(1 - e_1^2)}{1 + e_1\cos(nw - \varpi)}, \qquad (16)$$

worin wegen (15)

$$n = \frac{g_1}{g} \sim 1 - 2k^2 g^{-2}(\lambda - \sigma) A^2 \qquad (17)$$

ist und

$$a_1(1 - e_1^2) = \frac{g_1^2}{k_1^2},\quad e_1 = \left(1 - 2h_1\frac{g_1^2}{k_1^4}\right)^{-1/2}.$$

Aus dem Vergleich dieser beiden Ausdrücke folgt

$$h_1 = \frac{k_1^2}{2a_1},\ g_1^2 = (1 - e_1^2)\, a_1 k_1^2.$$

[1]) Wie oben ist $A = k/c$.

Gleichung (16) zeigt, daß eine Ellipse von nur ganz wenig geänderter Halbachse und Exzentrizität mit langsam beweglichem Perihel beschrieben wird. In (17) darf man $\frac{g^2}{k^2} \sim a(1-e^2) = p$ setzen, wie denn überhaupt der Unterschied zwischen k_1, h_1, a_1, e_1 und k, h, a, e keine Rolle spielt. Dagegen ist $n = \frac{g_1}{g}$ von entscheidender Bedeutung. Eine einfache Überlegung zeigt, daß sich das Perihel während eines Planetenumlaufs vorwärts bewegt um

$$\varDelta\varpi = 2\pi\left(\frac{1}{n} - 1\right) = \frac{4}{p}(\lambda - \sigma) A^2 \pi. \tag{18}$$

Da nun $\lambda = \frac{3}{4}$ und σ unter den Voraussetzungen (4a) und (4b) = Null, unter der Voraussetzung (4c) aber $= -\frac{1}{2}$ ist, so folgt für die beiden ersten Fälle

$$\varDelta\varpi = \frac{3 A^2 \pi}{p}. \tag{19}$$

Das gibt für Merkur 21,6″ im Jahrhundert. Im dritten Falle hätte man $\varDelta\varpi = \frac{5 A^2 \pi}{p}$, was 35,9″ säkular entspricht. Es ist bemerkenswert, daß die beiden Werte, die nach E. Grossmann[1]) am besten den Beobachtungen genügen, nämlich 29″ bzw. 38″, nur wenig größer sind, als die mit Hilfe der Whittakerschen Formeln für die K. Th. M. erhaltenen Beträge.

Bemerkt mag noch werden, daß dasselbe Ergebnis (21,6″ bzw. 35,9″) sich natürlich auch mit dem Rechenverfahren der Allgemeinen Relativitätstheorie erzielen läßt, nämlich entweder mit der Substitution[2]):

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = -\left(1 \mp \frac{\alpha}{4r}\right), \quad g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right),$$

übrige g_{ik} = Null in die Einsteinschen Bewegungsgleichungen oder mit der Substitution:

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1; \quad g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha}{r} \pm \frac{\alpha^2}{4r^2}\right),$$

übrige g_{ik} = Null. In meiner früheren Bezeichnung[2]) heißt dies entweder $j = 0$, $q_2 = 0$, $h = \mp\frac{1}{4}$ oder $j = 0$, $h = 0$, $q_2 = \pm\frac{1}{4}$. Indessen lege ich auf diesen relativistischen Seitenblick nur insofern einen

[1]) ZS. f. Phys. 5, 280, 1921.

[2]) Vgl. ZS. f. Phys. 28, 331, 1924, Formeln (9) und (10). Obere Zeichen für 21.6″, untere für 35,9″.

Wert, als er wiederum die Vieldeutigkeit der Allgemeinen Relativitätstheorie beleuchtet.

Auf dem Boden der Allgemeinen Relativitätstheorie könnte man auf den Gedanken verfallen, die Konstante $\alpha = 2\frac{k^2}{c^2} = 2A^2$ dieser Theorie zu einer Veränderlichen [1]) zu machen. Man könnte etwa $\alpha = \frac{\alpha_0}{\cos\psi}$ setzen, dann wird, da im Gravitationsfelde $\cos\psi = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}$ sehr nahe [2]) $\simeq \left(1 - \frac{2A^2}{r}\right)^{1/2}$ ist, $\alpha \simeq \alpha_0\left(1 + \frac{A^2}{r}\right) = \alpha_0\left(1 + \frac{\alpha}{2r}\right)$. Und während man gewöhnlich $g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)$ annimmt, hätte man jetzt $g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha_0}{r\cos\psi}\right) \sim -\left(1 - \frac{\alpha_0}{r} - \frac{\alpha_0^2}{2r^2}\right)$ und hiermit [3]) $q_2 = -\frac{1}{2}$. Mit diesem Wert und mit $g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1$, übrige $g_{ik} =$ Null würde man [4]) $\varDelta\varpi = 6\frac{A^2\pi}{p}$, d. h. den Einsteinschen Wert erhalten, und zwar auf eine einfachere und anschaulichere Weise [5]). Indessen halte ich ihn, ebenso wie die ganze Methode, für unzutreffend.

Sieht man nicht nur von allen relativistischen Hypothesen Einsteins, sondern auch von der Hypothese der Massenveränderlichkeit überhaupt ab, denkt sich dagegen das Anziehungsgesetz aus einem Potential [6])

$$c^2\left(\frac{1}{\cos\psi} - 1\right)$$

abgeleitet, das analog gebaut ist, wie oben der Ausdruck (2a) für die kinetische Energie, so wird dieses Potential wegen $\cos\psi = \left(1 - \frac{2A^2}{r}\right)^{1/2}$ zu $\frac{k^2}{r}\left(1 + \frac{3}{2}\frac{A^2}{r} + \cdots\right)$ und damit das zugehörige Anziehungsgesetz zu

---

[1]) Was meines Wissens bis jetzt noch nicht vorgeschlagen wurde, aber immerhin zu begründen wäre.

[2]) Vernachlässigung von $A^2 a^{-1}$ gegen die Einheit.

[3]) ZS. f. Phys. **28**, 331, 1924, Formel (10).

[4]) Siehe vorige Anmerkung, $j = 0$, $h = 0$.

[5]) Damit würde auch das Zusatzglied q_2 annehmbarer, freilich δ [a. a. O., S. 330 (4)] $= -1$, also die Determinante der g_{ik} verschieden von 1.

[6]) Natürlich nicht zu verwechseln mit der Funktion $L = T - V$, die Lagrangesche Funktion oder „kinetisches Potential" genannt wird.

$-\frac{k^2}{r^2}\left(1+3\frac{A^2}{r}+\cdots\right)$. Dies liefert aber ohne weiteres[1]) eine Perihelbewegung von $\Delta\varpi = \frac{3A^2\pi}{p} = 21{,}6''$ im Jahrhundert für Merkur.

Ein Potential $c^2\left(\frac{1}{\cos\psi}-1\right)$ ist also vom rein formellen Standpunkt aus dynamisch gleichwertig[2]) mit der Hypothese $T = m_0 c^2\left(\frac{1}{\cos\psi}-1\right)$.

Zusammenfassend darf man wohl sagen: Auch die Whittakerschen Formeln zeigen erneut, daß für die Himmelsmechanik, wie für die Atomtheorie weder die spezielle noch die Allgemeine Relativitätstheorie notwendig ist, vielmehr die alte klassische Dynamik mit der Zusatzhypothese von der Massenveränderlichkeit („K. Th. M.") durchaus ausreicht.

Ludwigsburg, 17. Oktober 1925.

---

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **25**, 239, 1924, Formel (18); Ann. d. Phys. **72**, 231, 1924.

[2]) Womit ich aber keineswegs beabsichtige, für dieses Potential Stimmung zu machen.

Über die Messung magnetischer Felder mit Hilfe stromdurchflossener Flüssigkeitsstrahlen.

Von **Gustav Schmaltz** in Offenbach a. M.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1925.)

Die Bahnkurve eines stromdurchflossenen Flüssigkeitsstrahles im Magnetfeld wird bei horizontaler Anfangsgeschwindigkeit und geeigneter Abgleichung der Stromstärke geradlinig. In diesem Falle ist die ablenkende Kraft gleich dem Gewicht eines Strahlelementes und wird so bequem meßbar.

Die nachstehend beschriebene Methode zur Messung magnetischer Felder benutzt die Deformation eines frei ausfließenden stromdurchflossenen Quecksilberstrahles im Magnetfelde [1]). An einem Strahlelement

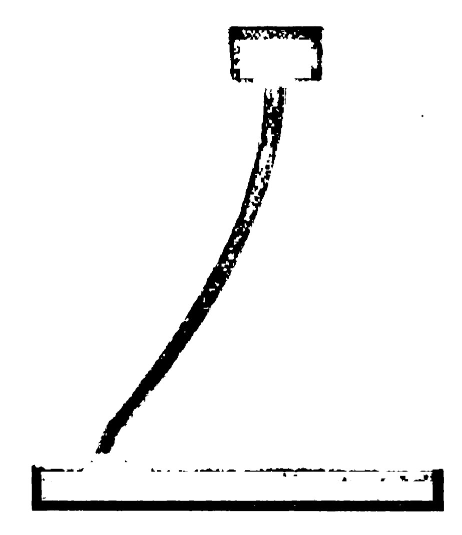


Fig. 1.

greifen als aufgeprägte Kräfte an: die Schwerkraft und die Kraft IH, wo I die Stromstärke und H die Stärke des magnetischen Feldes senkrecht zur Strahlaxe ist. Die Kraft IH steht senkrecht zu den

[1]) Die Deformation stromdurchflossener Flüssigkeitsstrahlen im Magnetfelde wurde schon von Davy beobachtet. Phil. Trans. 1823, S. 153. Eine weitergehende Untersuchung der Erscheinungen bei S. P. Thompson, Phil. Mag. (5) 8, 504, 1879.



Kraftlinien des Feldes und der Richtung der jeweiligen Geschwindigkeit eines Strahlelementes. Die Gestalt eines solchen Strahles ist die Bahn seiner Elemente. Für sie gilt dieselbe Gleichung, wie die, welche die Bewegung eines Elektrons im gekreuzten elektrischen und magnetischen Felde beherrscht. Dieses bewegt sich, wie bekannt, auf einer Zykloide. Von ihr kann im aktuellen Experiment mit Hilfe von Flüssigkeitsstrahlen im allgemeinen nur ein kurzes Stück erzeugt werden. Fig. 1 zeigt z. B. die Photographie eines mit vertikaler Anfangsgeschwindigkeit ausfließenden Quecksilberstrahles bei Stromdurchgang im horizontalen Magnetfelde. Läßt man den Strahl mit horizontaler Anfangsgeschwindigkeit ausfließen, so werden die Verhältnisse besonders einfach dann, wenn man die Stromstärke so abgleicht, daß die ablenkende Kraft IH gleich dem Gewicht eines Strahlelementes wird. Dann fließt der Strahl geradlinig mit seiner Anfangsgeschwindigkeit weiter.

Diesen Grenzfall kann man zu einer recht genauen Methode zur Messung magnetischer Felder (natürlich umgekehrt auch von Stromstärken)

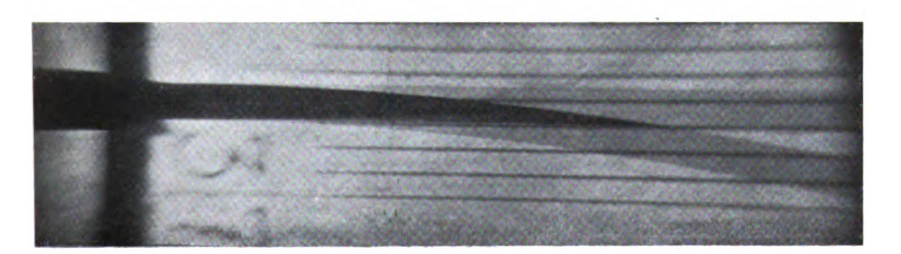


Fig. 2.

verwenden. Fig. 2 zeigt einen derartigen Strahl von 1 mm Durchmesser im unabgelenkten Zustand und bei Kompensation des Schwerefeldes durch die elektrodynamische Wirkung.

Die Versuchsanordnung ist sehr einfach und läßt sich leicht improvisieren: Aus einer gerade abgeschliffenen, vollkommen runden Kapillare fließt ein Strahl Quecksilber gegen ein gekrümmtes Platinblech als Elektrode. Der andere Pol liegt im Quecksilbergefäß, aus welchem der Austritt erfolgt. Der Strahl fließt z. B. in einer Querschnittsebene der auszumessenden Spule oder zwischen den Polen des Magnetes usw. Die Orientierung ist so, daß die Kraftlinien den Strahl horizontal schneiden. Man reguliert die Stärke des den Strahl durchfließenden Stromes derart, daß Kompensation eintritt, d. h. daß der Strahl vollkommen geradlinig ausfließt.

In diesem Falle wird (vgl. Fig. 3[1])

$$JH = \varrho \cdot q_0 \cdot g, \tag{1}$$

$$H = \frac{d^2 \varrho \cdot g}{J} \frac{\pi}{4} \tag{2}$$

oder, wenn die Strahldicke d in Zentimeter und die Stromstärke in Ampere gemessen wird, bei Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf ϱ

$$H = 104\,400 \frac{d^2}{J} [1 - 181 . 10^{-6} (t - 18)]. \tag{2a}$$

Bei allen normalen Fällen, also wenn die Stromstärke im richtigen Verhältnis zum Strahldurchmesser steht, kann das Korrektionsglied in der eckigen Klammer vernachlässigt werden. Es haben sich folgende Verhältnisse als zweckmäßig erwiesen: Länge des Strahles 2 bis 5 cm. Danach ergibt sich die lineare Ausdehnung, die das zu messende Feld

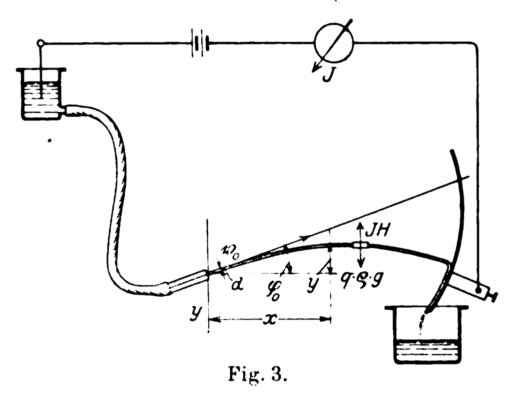


Fig. 3.

etwa haben kann bzw. haben muß. Durchmesser des Strahles 0,05 bis 0,1 cm. Ausflußgeschwindigkeit möglichst klein, jedoch nicht unter etwa 60 cm/sec, d. h. Druckhöhe etwa 2 bis 4 cm. Strombelastung maximal für $d = 0{,}05$ cm etwa 5 Amp., für $d = 0{,}1$ cm 20 Amp. Mit einem Strahl von $d = 0{,}1$ cm wird dann im Falle der Kompensation $JH = 1044$. Man kann also bei einer Belastung mit $J = 20$ Amp., die der Strahl noch eben gut verträgt, ein kleinstes Feld von

$$H_{\min} = 52 \text{ Gauß}$$

und mit

$$J = 0{,}02 \text{ Amp.}$$

ein Feld von

$$H_{\max} = 52\,000 \text{ Gauß}$$

bequem messen.

---

[1]) In der Figur ist der allgemeinere Fall des nicht horizontal austretenden Strahles gezeichnet.

Solange keine vollkommene Kompensation vorhanden ist, d. h. wenn der Strahl gekrümmt ist, ändert sich seine Gestalt mit der Ausflußgeschwindigkeit. Fließt jedoch der Strahl vollkommen geradlinig aus, so ist seine Gestalt und Lage unabhängig von der Ausflußgeschwindigkeit. Das ist ein außerordentlich scharfes Kriterium für die erreichte Kompensation. Man beobachtet ein Strahlelement im Mikroskop. Nun ändert man die Zuflußgeschwindigkeit etwa durch rhythmisches Zusammendrücken des Zuführungsschlauches zwischen den Fingern. Hat dann der Strahl eine wenn auch nur noch ganz schwache Krümmung, dann sieht man ihn im Mikroskop deutlich auf und ab zucken. Ist er jedoch streng geradlinig, so bleibt er auch bei nahezu vollkommener Drosselung vollkommen ruhig. Die Amplitude dieser Bewegung des Strahles hängt ab von der Größe der Geschwindigkeitsänderung. Bei der praktischen Ausführung mißt man den Strahldurchmesser mit dem Okularmikrometer. Hierbei ist zu beachten, daß nur bei vollkommener Kompensation die Geschwindigkeit des Strahles in allen seinen Teilen dieselbe ist (abgesehen von dem verschwindenden Einfluß der Luftreibung) und daher nur in diesem Falle auch der Querschnitt überall derselbe. Die Ausflußöffnung muß streng kreisförmig sein. Für den gegenteiligen Fall ist das Auftreten der Rayleighschen Kapillarwellen auf der Strahloberfläche ein sehr empfindliches Kriterium. Die Genauigkeit der Methode kann sehr weit getrieben werden. Dies zeigt folgende Rechnung (vgl. Fig. 3):

Es wird in der Nähe der horizontalen Ausflußstelle

$$y = \frac{b}{2 v^2} \cdot x^2.$$

Hierin ist die Beschleunigung

$$b = \frac{I H}{q \varrho} - g,$$

für $b = 0$ wird $y = 0$.

Bei schwacher Krümmung (in der Nähe der Kompensation) wird

$$y = \frac{x^2}{2 v_0^2} \left(\frac{I H}{q \varrho} - g \right). \tag{3}$$

Die relative Empfindlichkeit findet sich daraus

$$\frac{d\,(I H)}{d y} = \frac{2 v_0^2 q \varrho}{x^2}.$$

Für mittlere Verhältnisse mit $v_0 = 70$ cm/sec, $d = 0,1$ cm, $x = 3$ cm wird, wenn man die eben wahrnehmbare Abweichung des Strahles gleich 0,01 cm setzt:

$$d\,(IH) = 1,1 \text{ Gauß}.$$

Nach Gleichung (2) wird aber in diesem Falle die zu messende Größe $IH = 1044$. Dies entspricht einer relativen Genauigkeit der Messung von 0,1 Proz. Bei sorgfältigem erschütterungsfreien Aufbau und guter Optik läßt sich diese noch leicht steigern. Die absolute Genauigkeit der Messung hängt natürlich in erster Linie von der Genauigkeit ab, mit der der Strahlquerschnitt bestimmt werden kann. Bei Strahlen von dem zu derartigen Messungen zweckmäßigen Durchmesser von 0,1 cm wird man den Querschnitt wohl kaum genauer als mit ± 2 Proz. bestimmen. Man kann den Strahlquerschnitt natürlich auch aus einer Wägung des in der Zeiteinheit ausgeflossenen Quecksilbers und der Ausflußgeschwindigkeit bestimmen. Doch dürfte die letztere wegen der Reibungseinflüsse usw. aus der Druckhöhe auch nicht mit größerer Genauigkeit zu bestimmen sein. Damit ist die absolute Genauigkeit begrenzt.

Ich habe nach der beschriebenen Methode das Feld in Spulen und zwischen den Polschuhen von Elektromagneten bestimmt.

Offenbach a. M., Privatlaboratorium.



Weitere Untersuchungen über entgaste Elektroden im Vakuum[1]).

Von **Alexander Janitzky** aus Kamjanetz-Podilsk in der Ukraine.

(Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin in Frankfurt a. M., Direktor: Professor Dr. Fr. Dessauer.)

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1925.)

Es werden einige Versuche beschrieben, welche zeigen, daß die Güntherschulzesche Erklärung der Erscheinungen in Vakuumröhren mit entgasten Elektroden durch Glaswandladungen nicht hinreichend ist.

A. Erscheinungen in den Ionenröhren. Im Jahre 1922 hat der Verfasser in der ZS. f. Phys. folgende Versuche beschrieben[2]). In einem Ionen-Vakuumrohr mit vier Plattenelektroden wurden zwei gegenüberliegende zum Stromdurchgang benutzt, wobei sich die Kathode erhitzte; sie gab infolge des Stromdurchganges und der Erhitzung das in ihr gelöste Gas ab. Bei genügend weit getriebener Entgasung zeigte sich, daß diese Elektrode (z. B. I in Fig. 1) bei kommutiertem Strome nicht mehr als Anode dienen konnte, während sie als Kathode weiter verwendbar war. Wurde die Entgasung noch weiter getrieben, so versagte die Elektrode nun auch als Kathode. Es fand zwischen den benutzten beiden Elektronen I und III überhaupt keine Entladung mehr statt, selbst bei 35 bis 40 cm Parallelfunkenstrecke, obwohl der Gasdruck ein solcher war, daß zwischen den anderen beiden Elektroden II und IV bei 10 bis 15 cm Parallelfunkenstrecke eine Entladung von 3 bis 4 mA stattfand.

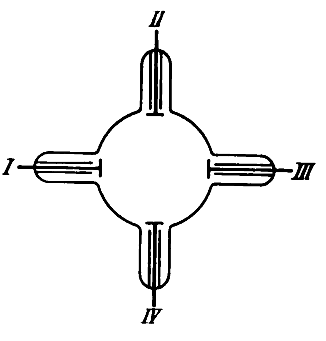


Fig. 1.

Im Februar des laufenden Jahres hat Güntherschulze eine Arbeit über Zündspannungserhöhung am Wehnelt-Ventil veröffentlicht[3]). Dieses Ventil hat die Form von Fig. 2 und dient als Gleichrichter für Spannungen bis 6000 Volt. Bei zunehmendem Metallbeschlag steigt seine Zündspannung mehr und mehr an, bis sie schließlich 6000 Volt über-

---

[1]) Diese Arbeit wurde auf der Sitzung des Gauvereins Hessen am 18. Juli 1925 im Physikalischen Institut der Universität Gießen vorgetragen.

[2]) Al. Janitzky, ZS. f. Phys. **11**, 22—30, 1922.

[3]) Güntherschulze, ebenda **31**, 606—616, 1925.

schreitet, und kein Stromdurchgang mehr stattfindet. Doch genügt schon die bloße Annäherung der Hand an den Anodenast A, um das Ventil wieder zum Zünden zu bringen. Wird aber ein Stanniolring außen um den Anodenast gelegt und geerdet oder, noch besser, mit der Anode verbunden, so sinkt die Zündspannung wieder auf ihren normalen Wert oder sogar noch tiefer.

Zur Erklärung dieser Erscheinung macht Güntherschulze folgende Hypothese: Die von der Glühkathode austretenden Elektronen gehen an die Glaswand und laden ihre Oberfläche auf. Solange im neuen Ventil die leitende Wasserhaut des Glases noch nicht verschwunden ist, kriechen diese Ladungen zur Anode und werden dort neutralisiert. Wenn sich aber durch Kathodenzerstäubung auf der Glaswand Metall niederschlägt,

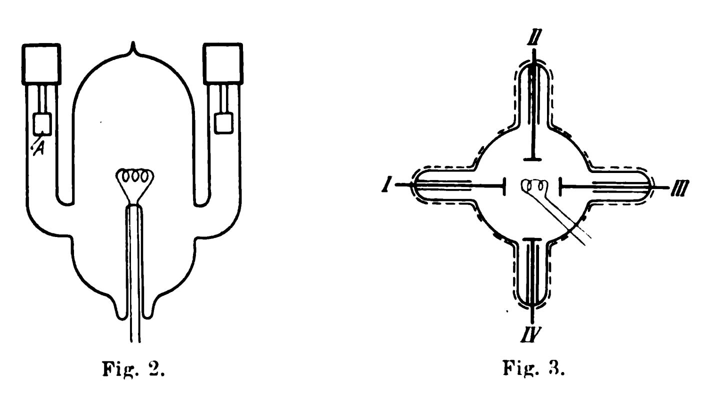


Fig. 2. Fig. 3.

welches die Wasserhaut zerstören soll, so verschwinden diese Ladungen nicht mehr, sondern rufen einen Raumladungseffekt hervor, so daß die Elektronen nicht mehr zur Anode gelangen. Wird nun um den Anodenast ein Stanniolring herumgelegt und mit der Anode verbunden, so bindet er die Ladungen auf der Glaswand, so daß diese ihre abschirmende Wirkung verlieren. Die Versuche des Verfassers mit der Vierelektrodenröhre erklärt Güntherschulze mit der Schirmwirkung der Ladungen auf der Glaswand.

Um diese Frage klarzustellen, sind folgende Versuche gemacht worden. Es wurde in die Vier-Elektroden-Röhre ein Glühdraht eingeführt (Fig. 3). Die Kupferplatten der Elektrode I, II und III wurden tief in das Röhreninnere vorgeschoben, wobei der tragende Stift innerhalb des Kugelraums der Röhre frei aus dem umgebenden Glasröhrchen heraustrat. Sobald beim Auspumpen der Gasdruck auf $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ mm Hg gesunken war, wurde der Stromübergang zwischen den einzelnen Elektroden

untersucht. 13 bis 14 kV Gleichspannung ergaben 3 bis $3^1/_2$ mA in beliebiger Richtung. Darauf wurde weiter gepumpt, und die Elektrode I schließlich im Hochvakuum durch Elektronenbombardement entgast. Nach der Entgasung ging wieder bei $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ mm Hg selbst bis zu 26 kV zwischen den Elektroden I und III kein Strom mehr über, während er zwischen II und III oder II und IV bei 12 kV 4 mA betrug. Bei weiteren Versuchen schwärzte sich die Röhre etwas. Um die von Güntherschulze angenommenen Aufladungen unschädlich zu machen, wurden die Elektrodenhälse und die angrenzenden Teile der Kugeloberfläche mit Stanniol belegt, das mit den betreffenden Elektroden verbunden war. Nun wurde pulsierende Gleichspannung von 32 kV eff. an die Elektroden I und III gelegt. Wenn I Anode war, ging kein Strom über; als Kathode ließ I 3,5 mA bei 30 kV eff. (am Transformator gemessen) durch (Druck $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg). Zwischen den Elektroden II und IV betrug der Strom 4 mA bei 28 kV eff. Die Stromabnahme bei der Entgasung ist also nicht durch irgendwelche Wandaufladungen verursacht, und wir sind berechtigt, unsere Erklärung des Vorganges aufrecht zu erhalten, dahingehend, daß die Abnahme und Unterbrechung der Entladung in Ionenröhren auch durch den Entgasungszustand der Elektrode bedingt sein kann. Auch zeigt der beschriebene Versuch deutlich, daß eine als Anode versagende Elektrode als Kathode weiter verwendbar bleibt, wenn der Strom auch geringer ist als bei nicht entgaster Elektrode.

Die Tatsache, daß die Elektrode in bestimmtem Entgasungszustand zuerst als Anode versagt, ist besonders gut geeignet, die Abhängigkeit dieser Erscheinung von dem Entgasungszustande, nicht aber von den Wandladungen zu zeigen, da kein Strom durch die Röhre ging, wenn die Elektrode I Anode und die Elektrode III Kathode war, während der Strom nach dem Umpolen 3,5 mA betrug. Ein Einfluß von Aufladungen der Glaswand erscheint ausgeschlossen, wegen der tiefen Einführung der Elektroden in den Kugelraum der Röhre und wegen des äußeren Stanniolbelags.

Man könnte noch einwenden: Wenn nicht durch Aufladungen, so könnte der die Elektrode I zunächst umgebende Teil der Glaswand doch durch das zur Entgasung nötige längere Elektronenbombardement dieser Elektrode irgendwie verändert sein gegen die Umgebung der Elektrode III und diese Veränderung könnte die aus der Elektrode III austretenden Elektronen verhindern die Elektrode I zu erreichen; außerdem könnte die Anwesenheit der Glühkathodendrähte ebenfalls eine Unsymmetrie bringen.

Um diesen Einwand zu entkräften, wurde eine neue Röhre wieder genau nach Fig. 3 gebaut. Doch wurde die Elektrode I aus einem neuen Kupferstück gefertigt, während als Elektrode III eine schon bei dem ersten Versuch gut entgaste Elektrode benutzt wurde. Diese alte Elektrode III wurde zunächst bei intermittierendem Stromdurchgang eine Stunde lang durch Elektronenbombardement gut entgast. Dann wurde die neue Elektrode I in derselben Weise sechs Stunden lang entgast, wobei ihre Glaswandumgebung sichtbar geschwärzt wurde. Nach diesen beiden Entgasungen zeigte sich, daß man, um durch Elektronenbombardement weiteren Gasaustritt aus Elektrode III hervorzurufen, zwei- bis dreimal solange den Strom durchschicken mußte, wie bei Elektrode I. Also war die neue Elektrode I immer noch weniger entgast, als die alte Elektrode III, während trotzdem die Glaswandumgebung der Elektrode III ganz frei von irgend einem sichtbaren Beschlag war. Das Entgasen mittels der Glühkathode wurde nun eingestellt, die Röhre von der Pumpe getrennt, regeneriert und das Verhalten der Elektroden gegeneinander untersucht. War die Elektrode III Kathode und die neue Elektrode I Anode, so ging bei 10 $kV_{eff.}$ an der Röhre ein Strom von 7 mA hindurch; umgekehrt dagegen floß bis zu 30 $kV_{eff.}$ an der Röhre kein Strom. Also auch jetzt, wie bei dem ersten Versuch, versagt als Anode die mehrentgaste Elektrode, nämlich diesmal Elektrode III, obwohl die merkbare Wandschwärzung um die gegenüberliegende Elektrode herum lag. Auch befanden sich die Glühkathodendrähte jetzt nicht mehr gegenüber, sondern neben der inaktiven Anode. Anbringen eines Stanniolbelages änderte nichts.

B. Erscheinungen in den Elektronen-Röhren. Die genannte Arbeit von Güntherschulze hat den Verfasser veranlaßt, auch seine im Januar 1925 in der ZS. f. Phys. veröffentlichen Versuche mit Elektronenröhren zu wiederholen[1]). Nachstehend sei kurz an die wichtigsten Teile jener Versuche erinnert.

a) Hochvakuumröhre mit Glühkathode. Das Rohr von 15 cm Durchmessers (Fig. 4) besaß ein Platinscheibchen A als Anode. Als Zuleitung zu diesem Anodenscheibchen diente Platindraht „1“, welcher durch eine dicke Kapilare „2“ geschützt war. Die Elektrode A wurde weit entgast. Nach dieser Entgasung trat ein Moment ein, wo der Strom von 4 bis 1 und sogar $^1/_2$ mA sank, wobei die Glut der Anode abnahm trotz dauernd gleicher Heizung der Glühspirale (Parallelfunkenstrecke 8 cm). Wurde der Röhrenstrom ausgeschaltet und nach 2 bis 3 Minuten wieder einge-

[1]) Al. Janitzky, ZS. f. Phys. **31**, 277—295, 1925.



schaltet, so betrug er $1^1/_2$ bis 2 mA, sank aber in einigen Sekunden wieder fast auf 0. Dabei traten plötzlich Funken an dem die Anode haltenden Pt-Draht auf. Diese Funken wurden immer stärker, bis schließlich die den Pt-Draht umgebende Kapillare platzte. Sofort fing der Pt-Draht zu glühen an, und der Röhrenstrom stieg wieder an, während das Anodenscheibchen dunkel blieb.

Wäre die Stromabnahme daraus zu erklären, daß die aus dem Anodenscheibchen austretenden Gase an der Glühkathode eine Herabminderung der Elektronenemission bewirkten, oder daß die Glaswandladungen ein Gegenfeld gäben, so wäre schwer zu erklären, warum der Strom nach dem Platzen der Anodenkapillare wieder ansteigt. Es schien damals, daß die beschriebenen Erscheinungen dadurch zustande kommen, daß die Stirnseite des entgasten Anodenscheibchens mit zunehmender Entgasung sich mehr und mehr wie ein Dielektrikum verhält,

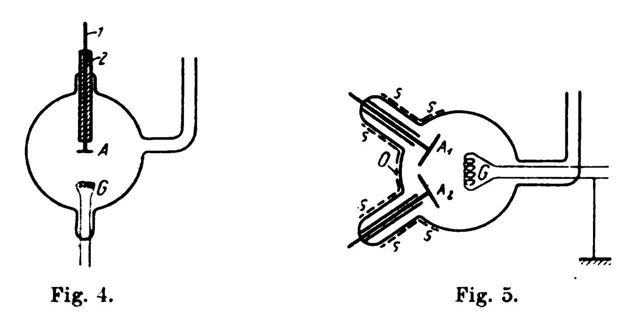


Fig. 4. Fig. 5.

an das sich die von der Kathode kommenden Elektronen anlagern. Es entsteht dadurch ein elektrisches Gegenfeld, das die Elektronen zwingt, an einen nichtentgasten Metallteil zu fliegen. Diese Versuche wurden auch mit Cu-Elektrode wiederholt. Die Erscheinungen waren genau dieselben.

b) Zweianodenröhre. Zum weiteren Studium dieser Erscheinungen wurde ein Rohr (Fig. 5) mit zwei gleichen Anoden aus Mo-Blech und Mo-Stiften gebaut. Jede der beiden Anoden war über ein Milliamperemeter mit dem einen Ende der Hochspannung verbunden; ihr anderes Ende sowie Glühspirale G waren geerdet. Während der Versuche war die Anode A_2 zunächst abgeschaltet; A_1 wurde bei intermittierendem Stromdurchgang bis zu dunkler Rotglut bombardiert und entgast; dabei schlug die Röhre durch. Sie war dann drei Wochen mit atmosphärischer Luft gefüllt. Nach der Reparatur wurden beide Anoden gleichzeitig eingeschaltet. Beide Milliamperemeter zeigten denselben Strom $1^1/_2$ bis

2 mA. Nach einigen Minuten zeigte A_1, welche schon beim ersten Versuch entgast worden war, eine Stromabnahme auf 0,2 mA und schließlich bis 0. Die Anode A_1 wurde dann abgeschaltet und die Anode A_2 weiter bei intermittierendem Stromdurchgang und ständigem Auspumpen mehrmals geglüht. Während dieser Entgasung der Anode A_2 wurde das Vakuum absichtlich bis etwa $4 . 10^{-3}$ verschlechtert. Dabei zeigte das Milliamperemeter bei A_2 jetzt Stoßionisation, während das bei der eingeschalteten Anode A_1 nicht der Fall war. Bei weiterer Entgasung der Anode A_2 war diese offenbar schließlich mehr entgast als A_1; der Strom über A_1 wurde größer als über A_2.

Der Bau der bei der früheren Arbeit verwendeten Röhre war derart, daß ein Einfluß von Aufladungen der Glaswand ausgeschlossen erschien. Trotzdem wurden die Versuche mit der Zweianodenröhre wiederholt, wobei nun ebenfalls, wie bei der Ionenröhre, die Elektrodenhälse und ihre nächste Umgebung auf der Röhrenwand mit Stanniol belegt wurden (*sss* in Fig. 5). Die neuen Versuche bestätigten, daß Aufladungen der Glaswand keine Rolle spielen, doch traten dabei neue Erscheinungen auf, die vorerst nicht zu erklären waren. Die Versuche sind in folgender Weise fortgeführt worden: Die beiden Mo-Anoden wurden parallel geschaltet und (bei einem Druck von $2 . 10^{-5}$ mm Hg) eine Spannung von etwa 10 kV$_{\text{eff.}}$ angelegt, es floß durch A_1 ein Strom von 1,8 mA; durch A_2 — 2,0 mA. Der Stanniolbelag war nicht mit der Anode verbunden. Nun wurde Elektrode A_1 abgeschaltet und A_2 entgast, indem während dauernden Pumpens ein Strom von 12 mA durchgeschickt wurde, bis plötzlich bei rotglühender Scheibe an der Stelle des Austrittes des Elektrodenstiftes aus dem umhüllenden Glasröhrchen Fünkchen über die Stirnfläche des Röhrchens sprangen; diese wurden stärker und stärker, gleichzeitig begann der Strom abzunehmen, bis er fast ganz aufhörte. J e t z t e r s t traten Ladungen an der Glaswand auf, die so stark wurden, daß von dem Stanniolbelag Überschläge nach der Anodenzuführung stattfanden. Um sie zu vermeiden, wurden beide leitend verbunden. Nunmehr wurden die Elektronen nach zwei Stellen der Glaswand getrieben (und zwar um die beiden Punkte, wo die Ebene durch Glühfaden und Elektrodenscheibenzentrum auf der Glaswand die kreisförmige Begrenzung des Elektronenschattens der Elektrodenscheibe schneidet) und erhitzten diese Stellen so sehr, daß der zum Aufkleben des Stanniolbelages verwendete Gummiarabikum jeweils in wenigen Sekunden geschmolzen und verkohlt wurde. Es stand zu erwarten, daß beim Parallelschalten der nicht entgasten Anode A_1 der ursprüngliche Strom wieder einsetzen werde. Das war merk-

würdigerweise nicht der Fall, sondern es ging überhaupt kein Strom durch A_1. Statt dessen wurden die Elektronen wieder stark genau in der Mitte zwischen den beiden Anodenscheiben hindurchgetrieben, so daß einmal sogar die Glaswand an der Stelle 0 durchgeschmolzen (nicht durchgeschlagen!) wurde. Wurde dagegen A_2 sofort abgeschaltet, so trat der normale Röhrenstrom durch A_1 auf. Der Druck in der Röhre war dauernd $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Wurde nun die Röhre kurze Zeit sich selbst überlassen, so stellte sich auch bei Abschluß von der Pumpe der frühere Zustand wieder her, und alle Erscheinungen wiederholten sich. Diese Erscheinung soll durch weitere Versuche noch geklärt werden.

Jedenfalls zeigen die letzten Versuche, daß das Versagen der Elektroden nicht durch Wandladungen verursacht wird, wie Knipping[1]) meint. Wenn das so wäre, könnten die Elektronen auf keinen Fall an die Wand anprallen und sogar so stark, daß diese Wand durchgeschmolzen wird.

Zusammenfassung. Sperrerscheinungen in Vakuumröhren haben verschiedene schon bekannte Ursachen: Gasdruckverminderung in Ionenröhren, Wandaufladungen [2]), zu tiefes Anbringen der Elektroden im Halse, Einschnürungen des Röhrenhalses vor den Elektroden, Bildung von nicht leitenden Oxyden usw. Es scheint sichergestellt zu sein,

1. daß die vom Verfasser beobachteten Sperrerscheinungen in Ionenröhren sich nur durch den Entgasungszustand der Elektroden erklären lassen;
2. daß die von ihm in Elektronenröhren beobachteten Sperrerscheinungen auf keinen Fall sich durch Wandladungen erklären lassen.

Ich möchte auch an dieser Stelle dem Institutsglasbläser, Herrn Heinrich Müller, meinen besten Dank aussprechen für seine ausgezeichnete Hilfe bei der Herstellung der komplizierten Glasapparate.

Frankfurt a. M., September 1925.

[1]) Knipping hat in den „Physikalischen Berichten" (6. Jahrg., S. 701, 1925) beim Bericht über meine Versuche (von 1925) kurzerhand auf Güntherschulze verwiesen.

[2]) Dessauer, Kompendium der Röntgenographie 1905, S. 107, 108; Langmuir, Phys. Rev. 2, 484, 1913; Güntherschulze, l. c.; Hull, Phys. Rev. 25, 645—670, 1925.



Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. II.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1925.)

In folgender Arbeit wird die Lichtreflexion und -streuung nicht nur von der Oberfläche eines optisch-inhomogenen Körpers, sondern auch aus dem Innern eines solchen Körpers betrachtet. Dabei lassen sich einige Korrektionen zu den Gesetzmäßigkeiten, welche im ersten Teil dieser Arbeit festgestellt sind, einführen. Diese Korrektionen finden eine experimentelle Bestätigung.

Im ersten Teil dieser Arbeit[1]) habe ich nur diejenigen Fälle der diffusen Reflexion betrachtet, in welchen die Abweichungen vom Lambertschen Kosinusgesetze am stärksten zum Ausdruck kommen. Diese Fälle entsprechen großen Werten des Einfallswinkels i und Reflexionswinkels r. Bei kleinen Werten von i oder r treten aber solche Abweichungen vom Kosinusgesetze ein[2]), die durch die erwähnten Gesetzmäßigkeiten nicht erklärt werden können. Das veranlaßte mich zu eingehender Betrachtung des Mechanismus der diffusen Reflexion.

Im ersten Teil dieser Arbeit ist gezeigt worden, daß die Intensität des von einem Körper diffus reflektierten Lichtes J_r die Summe der Intensität J'_r des Lichtes, welches von der Oberfläche der Elemente des Körpers reflektiert ist, und der Intensität J''_r des aus dem Innern dieser Elemente gestreuten Lichtes:

$$J_r = J'_r + J''_r = \frac{a}{2} F(i', d) + b \cos r \tag{1}$$

ist, wo a und b Konstanten sind und $F(i', d)$ den Fresnelschen Formeln entspricht.

Aber die meisten diffus reflektierenden Körper sind nicht nur auf ihrer Oberfläche, sondern auch in ihrem Innern optisch-inhomogen. Deshalb können zwischen den Elementen dieser Körper Lücken sein, durch welche das Licht durchgehen kann[3]). Demnach kann es leicht geschehen, daß sich dem von den Oberflächenelementen reflektierten und gestreuten Lichte auch Licht beimengt, welches von Schichten kommt, die in beträchtlicher Tiefe unter der Oberfläche des Körpers liegen. Wir bezeichnen die Intensität dieses von tief liegenden Elementen kommenden Lichtes durch I_r.

---

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924.

[2]) G. P. Woronkoff u. G. I. Pokrowski, ebenda **20**, 358, 1924.

[3]) Vgl. ebenda **31**, 514, 1925.

Der Formel (1) gemäß erhält man dann:

$$I_r = \left[\frac{a'}{2} F(i', d) + b' \cos r\right] . \varrho, \tag{2}$$

wo a' und b' entsprechende Konstanten sind und ϱ eine Funktion des Einfalls- und Reflexionswinkels bedeutet. Um die Art dieser Funktion festzustellen, wenden wir uns Fig. 1 zu.

Liegt ein reflektierendes und zerstreuendes Element in der Tiefe t unter der Oberfläche des Körpers, so muß die Länge des Weges L, welchen der einfallende und reflektierte Strahl im Körper durchlaufen, gleich:

$$d_1 + d_2 = \frac{t}{\cos i} + \frac{t}{\cos r} = t \frac{\cos i + \cos r}{\cos i \cos r}$$

sein; oder

$$L = \frac{t}{B}, \tag{3}$$

wo $B = \dfrac{\cos i \cos r}{\cos i + \cos r}$ ist.

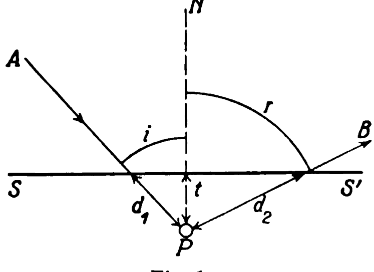


Fig. 1.
SS' Schnitt durch die Oberfläche,
P Lichtzerstreuendes Element,
NP Normale zur Oberfläche,
AP Einfallsrichtung des Lichtes,
PB Reflexionsrichtung des Lichtes.

An anderer Stelle[1]) ist gezeigt worden, daß die Intensität des Lichtes, welches durch die Lücken eines inhomogenen Körpers hindurchgeht, proportional e^{-SL} ist (S ist eine Konstante).

Wenn die Elemente des Körpers gleichmäßig verteilt sind, so kann man annehmen, daß

$$d\varrho = m . e^{-S\frac{t}{B}} . dt$$

ist, wo m eine Konstante bedeutet. Ist der Körper genügend dick, so kann man annehmen, daß t sich von 0 bis ∞ ändern kann; also erhalten wir:

$$\varrho = m \int_0^\infty e^{-\frac{St}{B}} . dt = \frac{m}{S} \cdot B \ldots \tag{4}$$

Dementsprechend bekommen wir aus Formel (2):

$$I_r = \frac{a_1}{2} \cdot B . F(i', d) + b_1 . B . \cos r, \tag{5}$$

[1]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 514, 1924.

wo

$$a_1 = a' \cdot \frac{m}{S}$$

und

$$b_1 = b' \cdot \frac{m}{S}$$

ist. Nach allem Gesagten muß die Formel (1) folgendermaßen geändert werden:

$$J_r = J_r' + J_r'' + I_r,$$

oder:

$$J_r = \frac{a}{2} F(i', d) + b \cos r + \left[\frac{a_1}{2} F(i', d) + b_1 \cos r\right] . B \ldots \qquad (6)$$

Dieser komplizierte Ausdruck kann für einige wichtige Fälle vereinfacht werden. So z. B. kann man, wenn $r = 0$ ist, für alle möglichen Werte von i die Größe von $F(i', d)$ als konstant annehmen; dann erhält man[1]):

$$J_{r=0} = A + A_1 B, \qquad (7)$$

wobei

$$A = \frac{a}{2} F(i', d) + b$$

und

$$A_1 = \frac{a_1}{2} F(i', d) + b_1$$

ist. Diese Formel kann durch Vergleichung mit dem Experiment geprüft werden. In folgender Tabelle ist eine Zusammenstellung der beobachteten[2]) und berechneten Werte von $J_{r=0}$ gegeben[3]). In Klammern sind Zahlen beigefügt, die durch Interpolation erhalten sind.

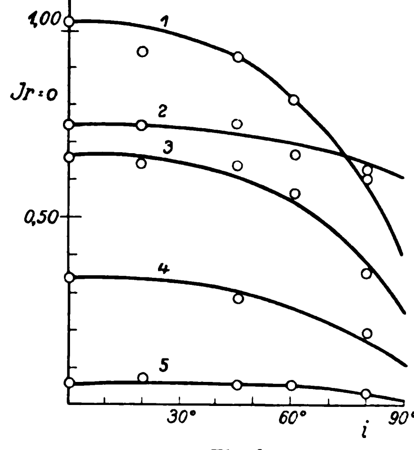


Fig. 2.

1. Magnesia usta; $\lambda = 550$ mμ
2. Alexandritpapier; $\lambda = 550$ mμ
3. Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt; $\lambda = 650$ mμ
4. Dasselbe; $\lambda = 600$ mμ
5. Dasselbe; $\lambda = 550$ mμ

---

1) J_r bedeutet die Intensität des reflektierten Lichtes, indem der einfallende Lichtstrom immer konstant angenommen wird. Um den richtigen Wert von J_r bei verschiedenen i zu erhalten, muß man also die Intensität des von einer Flächeneinheit reflektierten Lichtes mit $\frac{1}{\cos i}$ multiplizieren. Vgl. darüber G. P. Woronkoff u. G. I. Pokrowski, l. c.

2) Ein Teil der beobachteten Zahlen ist veröffentlicht: G. P. Woronkoff u. G. I. Pokrowski, l. c.

3) In willkürlichen Einheiten gemessen.

Tabelle 1.

Objekt		i	0°	20°	45°	60°	80°	A	A_1
Magnesia usta;	$J_{r=0}$	beob.	(1,03)	0,94	0,93	0,82	0,60		
$\lambda = 550$ mμ	$J_{r=0}$	ber.	1,03	1,01	0,93	0,82	0,59	0,41	1,28
Alexandritpapier;	$J_{r=0}$	beob.	(0,75)	0,74	0,75	0,66	0,62		
$\lambda = 550$ mμ	$J_{r=0}$	ber.	0,75	0,74	0,72	0,70	0,64	0,60	0,30
Dasselbe mit Rhodamin;	$J_{r=0}$	beob.	(0,66)	0,64	0,64	0,56	0,35		
$\lambda = 650$ mμ	$J_{r=0}$	ber.	0,67	0,66	0,60	0,53	0,37	0,25	0,84
Dasselbe mit Rhodamin;	$J_{r=0}$	beob.	(0,06)	0,07	0,05	0,05	0.03		
$\lambda = 550$ mμ	$J_{r=0}$	ber.	0.06	0,06	0,05	0,05	0,03	0,02	0,08
Dasselbe mit Rhodamin:	$J_{r=0}$	beob.	(0,34)	—	0,28	—	0,19		
$\lambda = 600$ mμ	$J_{r=0}$	ber.	0,34	—	0,30	—	0,17	0,10	0,24
Ruß; $\lambda = 550$ mμ	$J_{r=0}$	beob.	(0,015)	0,016	0,016	0.015	0,011		
	$J_{r=0}$	ber.	0,016	0,016	0,015	0,014	0,013	0,009	0,014

Wie die Zahlen dieser Tabelle und die Fig. 2 zeigen, ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte von $J_{r=0}$ befriedigend (Der Beobachtungsfehler ist gleich etwa 7 Proz.) Daher kann man die Formel (7) als experimentell bestätigt annehmen.

Moskau, Plechanoff-Institut für Volkswirtschaft, September 1925.

Über die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dicke der absorbierenden Farbschicht.

Von **A. Predwoditelew** und **W. Blinow** in Moskau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1925.)

1. Es wurden dünne Schichten von Fuchsin und Kristallviolett untersucht und eine periodische Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dichte der Farbstoffverteilung auf der Oberfläche gefunden. — 2. Es wurde eine mögliche Erklärung dieser Erscheinung vorgeschlagen, welche sich auf die Berechnung des Anteils der einfallenden Energie gründet, der in die innere Energie der Molekel oder des Atoms transformiert wird. — 3. Die aufgestellte Formel ist mit dem Experiment verglichen worden. Die Theorie wird durch die Versuchsergebnisse gestützt.

Wie von A. Predwoditelew und N. Netschajewa[1]) beobachtet wurde, ändert sich die Stärke des Photostromes periodisch mit der Änderung der Schichtdicke von Fuchsin, Kristallviolett, Trimethylrosanilin und Methylviolett.

Die Anfangsgeschwindigkeit des Ausbleichens von Cyanin und Pinacyanol ändert sich auch periodisch in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des Farbstoffs: das wurde ebenfalls von den genannten Autoren[2]) festgestellt.

Zwischen dem photoelektrischen Effekt und den photochemischen Reaktionen besteht ohne Zweifel ein inniger Zusammenhang. Das van't Hoffsche Gesetz und das Gesetz von Partzsch und Hallwachs[3]) sind ihrem Wesen nach und formal identisch.

Wenn man in den beiden Erscheinungen keine die Sache verwickelnden Faktoren chemischer Herkunft, wie es J. Plotnikow in seiner Abhandlung „Über die photochemischen Erscheinungen in der Photochemie"[4]) macht, aufsucht, sondern von dem Sinne des photochemischen van't Hoffschen und des photoelektrischen Partzsch-Hallwachsschen Gesetzes ausgeht, so kann man die Ursache der erwähnten Periodizität in einer entsprechenden Änderung des Absorptionskoeffizienten suchen; man kann sich denken, daß die periodische Änderung des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Dichte der Schicht einen periodischen Gang des Photostromes und des Ausbleichens des Farbstoffs hervorruft.

[1]) ZS. f. Phys. **29**, 332, 1924.
[2]) Ebenda **32**, 226, 1925.
[3]) Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913.
[4]) ZS. f. Phys. **32**, 942, 1925.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, diese Annahme experimentell zu verifizieren.

§ 1. Die Lamellen werden nach der von A. Predwoditelew und N. Netschajewa[1]) bei den Untersuchungen des Ausbleichens von Cyanin und Pinacyanol angewandten Methode zubereitet. Es wurde auf einer Mikrowage eine kleine Menge von Farbstoff abgewogen, die dann in einem bestimmten Volumen von sehr reinem und entwässertem Alkohol gelöst wurde. Diese Lösung wurde mit einer Kollodiumätherlösung von bestimmter Konzentration gemischt. Von der so zubereiteten Mischung wurden 0,222 cm³ genommen und auf die Oberfläche einer sorgfältig gereinigten Glasplatte (3,08 cm²) aufgegossen. Diese Operation wurde in einem Thermostaten bei der Temperatur 35° vorgenommen.

Die Dicke der Lamelle haben wir mit Hilfe eines Interferenzsphärometers zu schätzen versucht. Bei einer maximalen Konzentration der Kollodiumlösung und des Farbstoffs war die Dicke unserer Lamelle von der Ordnung 1 μ. Jedoch ohne irgendwelche Annahmen über die Dichteverteilung des Farbstoffs auf der Oberfläche sagen diese Angaben nichts über die Zahl der Molekelschichten aus, welche in der Schichtdicke verteilt sind. Bei der maximalen Oberflächendichte des Farbstoffs — was sehr wahrscheinlich ist — kann man die Zahl der Molekelschichten nach der Formel

$$n = \frac{c R^2}{M}$$

berechnen. Es bedeutet hier: c die Menge des Farbstoffs in Gramm, welche auf 1 cm² fällt; R^2 den Querschnitt der Farbstoffmolekel, vergrößert gemäß den Annahmen über deren Bindung mit der Kollodiummolekel; M das absolute Molekulargewicht des Farbstoffs, ausgedrückt in Gramm. Der maximale Wert von c betrug bei unseren Versuchen $7 \cdot 10^{-6}$ g; das absolute Molekulargewicht von Kristrallviolett ist gleich $675 \cdot 10^{-24}$ g. Wenn man rechnet, daß auf jede Molekel des Farbstoffs eine Molekel Kollodium kommt, so erhält man für R^2 die Zahl $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ cm². Diese Werte in die obige Formel eingesetzt, ergeben $n = 100$. Da c von $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ bis $7 \cdot 10^{-6}$ variierte, so schwankte n nach obiger Rechnung zwischen 10 und 100.

§ 2. Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten k wurde mit Hilfe eines König-Martensschen Spektrophotometers vorgenommen. k wurde nach der Formel

$$c k = \frac{2\,[\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0]}{\lg e}$$

[1]) ZS. f. Phys. 32, 226, 1925.

berechnet. Es bedeutet hier α die Winkeleinstellung des Nicols des Spektrophotometers bei Anwesenheit der Lamelle; α_0 den Nullwinkel des Nicols; c die Menge des Farbstoffs, welche auf die Einheit der Lamellenoberfläche fällt; e die Basis der natürlichen Logarithmen.

§ 3. Die Größe k wurde für Fuchsin und Kristallviolett bei verschiedenem Gehalt an Kollodium untersucht. Die chemische Zusammensetzung dieser Farbstoffe ist die folgende:

$$\text{Fuchsin} \quad C\begin{cases} -C_6H_4-NH_2 \\ -C_6H_4-NH_2 \\ -C_6H_4-NH_2 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad Cl \end{cases}$$

$$\text{Kristallviolett} \quad C\begin{cases} -C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Cl \end{cases}$$

Das Gesetz der Änderung von k in Abhängigkeit von der Dichteverteilung der Molekel auf der Oberfläche der Lamelle wird, wie es die Versuche

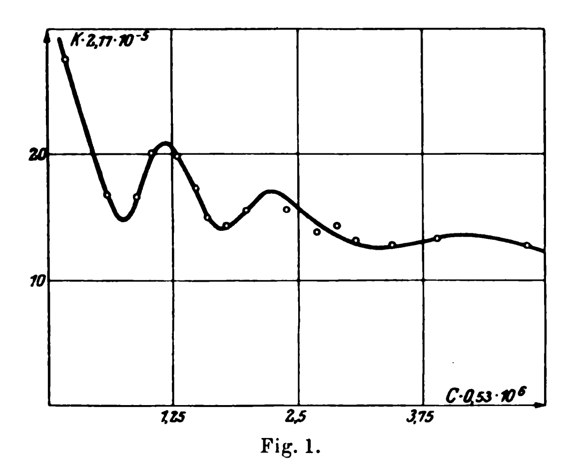


Fig. 1.

gezeigt haben, durch eine hyperbolische Kurve und nicht auch eine Gerade, wie man es erwarten konnte, dargestellt (Fig. 1). Die Kurve gilt für Fuchsin bei einem Gehalt an Kollodium von 0,77 Proz.

Dieser Umstand ist dadurch bedingt, daß es ganz unmöglich ist, sich von der Trübung, welche immer in den Kollodium- und Farbstofflösungen zu beobachten ist, gänzlich zu befreien. Folglich wird die Lichtschwächung nicht durch das Gesetz $J = J_0 e^{-kc}$, wie es sein müßte, sondern durch

$J = J_0 e^{-(kc+b)}$ ausgedrückt. Die Größe $J = J_0 e^{-b}$ für Lamellen mit dem gleichen Gehalt an Kollodium blieb praktisch konstant.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. In jeder ersten vertikalen Kolumne dieser Tabellen ist die Menge des Farbstoffs angegeben, welche auf die Einheit der Lamellenoberfläche

Tabelle 1. Fuchsin. Koll. 0,3 Proz., $b = 0{,}10$.

$c \cdot 10^6$	5590 Å		5510 Å		5430 Å		5400 Å			5360 Å		5290 Å	
	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$ Versuch	$k \cdot 10^{-3}$ Theorie	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$
0,67	373	1,07	496	1,06	560	1,06	563	563	1,06	531	1,03	481	1,03
0,78	349	1,00	449	0,96	503	0,95	503	503	0,95	481	0,94	440	0,94
1,05	265	0,76	358	0,76	400	0,75	401	401	0,75	384	0,75	348	0,74
1,25	350	1,01	468	1,00	520	0,98	520	510	0,98	504	0,98	456	0,97
1,41	401	1,15	542	1,16	616	1,16	619	590	1,17	597	1,16	546	1,16
1,72	401	1,15	543	1,16	612	1,15	617	645	1,16	605	1,18	555	1,18
1,97	399	1,15	540	1,16	607	1,15	609	590	1,15	592	1,15	541	1,15
2,04	378	1,09	504	1,08	574	1,08	576	570	1,09	560	1,09	510	1,09
2,35	348	1,00	467	1,00	530	1,00	530	500	1,00	514	1,00	469	1,00
2,59	309	0,89	415	0,89	462	0,87	470	498	0,89	455	0,89	416	0,89
2,88	366	1,05	492	1,05	557	1,05	557	540	1,05	542	1,05	499	1,06
3,49	417	1,20	559	1,20	632	1,19	632	610	1,19	620	1,21	573	1,22
3,75	397	1,14	533	1,14	603	1,14	603	580	1,14	593	1,15	548	1,17
3,89	371	1,07	496	1,06	560	1,06	560	560	1,06	553	1,08	515	1,10
4,70	357	1,03	468	1,00	523	0,99	523	510	0,99	512	1,00	485	1,03
5,92	355	1,02	476	1,02	530	1,00	534	570	1,01	525	1,02	—	—
6,55	376	1,08	494	1,06	555	1,05	555	580	1,05	549	1,07	—	—
7,49	359	1,03	468	1,00	525	0,99	529	540	1,00	518	1,01	—	—

Koll. 0,5 Proz., $b = 0{,}16$.

$c \cdot 10^6$	5510 Å		5430 Å		5400 Å			5360 Å		5290 Å		5230 Å	
	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$ Versuch	$k \cdot 10^{-3}$ Theorie	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$
0,64	488	0,97	601	1,05	601	560	1,04	578	1,03	522	1,03	445	0,97
1,03	461	0,92	542	0,94	547	525	0,95	526	0,94	481	0,95	423	0,92
1,28	547	1,09	629	1,09	638	660	1,11	618	1,11	564	1,11	495	1,07
1,50	546	1,09	633	1,10	635	670	1,10	614	1,10	550	1,08	492	1,07
1,78	510	1,02	591	1,03	594	594	1,03	577	1,03	526	1,03	472	1,02
2,01	481	0,96	551	0,96	555	530	0,96	538	0,96	489	0,96	443	0,96
2,30	502	1,00	575	1,00	576	540	1,00	559	1,00	509	1,00	461	1,00
2,55	527	1,05	601	1,05	602	602	1,05	588	1,05	537	1,05	484	1,05
3,01	571	1,14	654	1,14	659	645	1,14	648	1,16	588	1,16	535	1,16
3,40	565	1,12	650	1,13	653	600	1,13	641	1,15	585	1,15	532	1,15
3,84	522	1,04	602	1,05	600	560	1,04	590	1,06	542	1,07	494	1,07
4,61	484	0,96	548	0,95	551	560	0,96	542	0,97	499	0,98	452	0,98
5,11	490	0,98	560	0,97	565	580	0,98	556	0,99	512	1,01	472	1,02
5,33	507	1,01	578	1,01	583	600	1,01	572	1,02	533	1,05	—	—
5,88	534	1,06	609	1,06	611	620	1,06	600	1,07	558	1,10	—	—
6,89	534	1,06	607	1,06	610	615	1,06	600	1,07	561	1,10	—	—

Koll. 0,77 Proz., $b = 0,34$.

$c \cdot 10^{6}$	5430 Å		5360 Å			5290 Å		5230 Å	
	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$ Versuch	$k \cdot 10^{-3}$ Theorie	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$
1,14	486	0,67	465	435	0,67	405	0,65	358	0,64
1,70	573	0,79	541	590	0,78	488	0,79	441	0,78
1,99	786	1,09	759	730	1,09	673	1,09	600	1,07
2,46	722	1,00	696	710	1,00	620	1,00	560	1,00
2,84	675	0,93	648	600	0,93	577	0,93	515	0,92
3,03	623	0,86	591	560	0,85	530	0,85	482	0,86
3,41	588	0,81	560	540	0,80	499	0,80	448	0,80
3,79	639	0,89	628	628	0,90	575	0,93	522	0,93
4,54	670	0,93	644	680	0,93	578	0,93	522	0,93
5,11	583	0,81	564	620	0,81	510	0,82	461	0,82
5,58	600	0,83	582	570	0,84	525	0,85	478	0,85
5,87	583	0,81	576	570	0,83	528	0,85	—	—
6,53	542	0,75	534	—	0,77	496	0,80	—	—
7,38	623	0,86	598	650	0,86	553	0,89	—	—

fällt. In den horizontalen Kolumnen sind die Wellenlängen, ausgedrückt in Ångströmeinheiten, angegeben. Jeder Wellenlänge entsprechen zwei

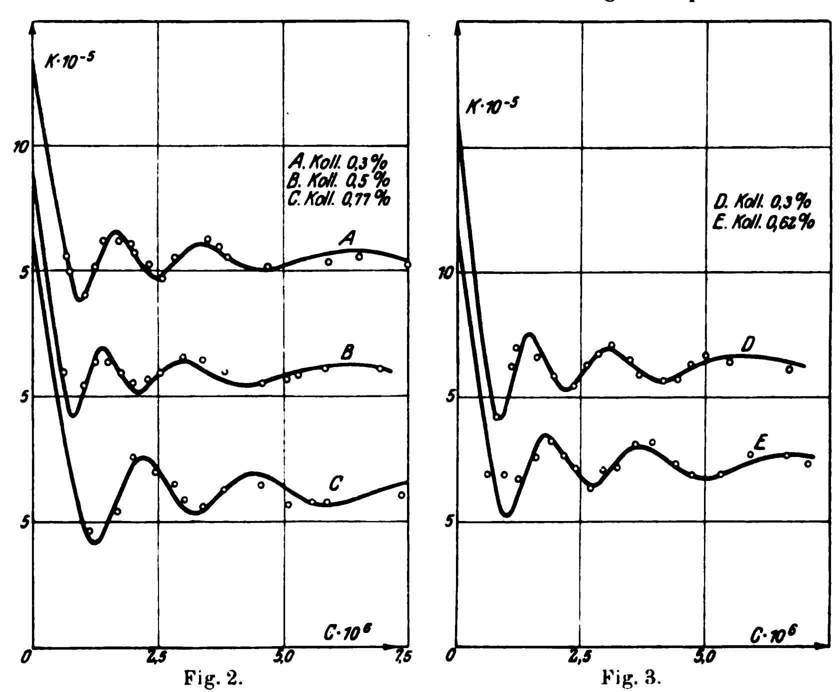


Fig. 2. Fig. 3.

vertikale Kolumnen. In einer derselben sind die Werte von k angegeben, in der zweiten das Verhältnis von k zu einem bestimmten k_0, welches

als Einheit gewählt ist. Die Kolumnen, welche das Verhältnis k/k_0 enthalten, zeigen, daß die Absorptionskurven mit einer Konzentrationsänderung des Farbstoffs in den Grenzen der Beobachtungsfehler und in einem nicht allzu großen Intervall der Schwingungszahlen sich ähnlich bleiben. Jedoch wird, wie es scheint, die Kongruenz gestört, wenn man das Intervall der Frequenzen breiter nimmt. Das Gesetz der Deformation

Tabelle 2. Kristallviolett. Koll. 0,3 Proz., $b = 0,12$.

$c.10^6$	5970 Å		5920 Å		5870 Å			5820 Å		5770 Å	
	$k.10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k.10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k.10^{-3}$ Versuch	$k.10^{-3}$ Theorie	$\frac{k}{k_0}$	$k.10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k.10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$
0,49	449	0,90	479	0,89	486	—	0,89	471	0,88	442	0,89
0,80	384	0,77	410	0,76	418	418	0,76	406	0,76	388	0,75
1,10	556	1,12	612	1,14	621	560	1,14	607	1,13	587	1,13
1,22	630	1,27	678	1,26	697	650	1,27	678	1,26	657	1,26
1,60	602	1,21	646	1,20	659	710	1,20	649	1,21	627	1,21
1,94	534	1,07	567	1,05	581	581	1,06	568	1,06	528	1,02
2,37	497	1,00	539	1,00	547	560	1,00	537	1,00	520	1,00
2,63	562	1,13	612	1,14	628	628	1,15	615	1,15	595	1,14
2,85	606	1,22	660	1,22	674	674	1,23	660	1,23	641	1,23
3,13	636	1,28	699	1,30	711	690	1,30	699	1,30	677	1,30
3,51	584	1,18	641	1,19	652	640	1,19	642	1,20	619	1,19
3,68	529	1,06	577	1,07	592	600	1,08	587	1,09	564	1,08
4,15	506	1,02	555	1,03	568	568	1,04	557	1,04	543	1,04
4,45	512	1,03	564	1,05	571	690	1,04	565	1,05	546	1,05
4,73	573	1,15	625	1,16	641	590	1,17	631	1,18	613	1,18
5,01	601	1,21	651	1,21	673	650	1,23	669	1,25	651	1,25
5,50	567	1,14	625	1,16	638	665	1,17	626	1,17	609	1,17
6,70	544	1,09	594	1,10	612	635	1,12	599	1,12	587	1,13

Koll. 0,62 Proz., $b = 0,16$.

$c.10^6$	5970 Å		5920 Å		5870 Å			5820 Å		5770 Å	
0,63	619	0,96	667	0,96	689	800	0,96	670	0,96	641	0,94
0,97	612	0,95	667	0,96	688?	530	0,96	674	0,96	659	0,96
1,25	610	0,95	658	0,94	674	600	0,94	660	0,94	633	0,93
1,60	674	1,05	728	1,04	758	790	1,05	734	1,05	708	1,04
1,91	749	1,17	814	1,17	829	840	1,16	817	1,17	785	1,15
2,18	683	1,06	748	1,07	767	770	1,07	756	1,08	733	1,07
2,40	642	1,00	698	1,00	715	710	1,00	699	1,00	683	1,00
2,71	565	0,88	620	0,89	637	640	0,89	625	0,89	609	0,89
2,96	640	1,00	701	1,00	714	670	1,00	706	1,01	686	1,01
3,26	645	1,00	704	1,01	720	735	1,01	709	1,01	689	1,01
3,60	725	1,13	796	1,14	813	800	1,14	802	1,15	784	1,15
3,95	733	1,14	802	1,15	820	790	1,15	810	1,16	786	1,15
4,43	657	1,02	722	1,03	734	715	1,03	727	1,04	709	1,04
4,75	610	0,95	669	0,96	688	683	0,96	680	0,97	660	0,97
5,33	619	0,96	675	0,97	692	692	0,97	689	0,99	676	0,99
5,92	689	1,07	753	1,08	767	745	1,07	758	1,08	739	1,08
6,64	681	1,06	750	1,07	764	770	1,07	754	1,08	736	1,08
7,11	653	1,02	714	1,02	731	770	1,02	726	1,04	709	1,04

der Absorptionskurven nach den kleinen Abweichungen, wie sie in unseren Versuchen vorkommen, zu verfolgen, ist unmöglich.

Aus den Tabellen 1 und 2 und besonders aus den Kurven der Fig. 2 und 3 ist zu ersehen, daß k sehr bedeutend in Abhängigkeit von der Konzentration und dazu periodisch sich ändert. In diesen Figuren ist auf der Abszissenachse die Größe c aufgetragen, auf der Ordinatenachse die Werte von k, welche einem g/cm² entsprechen. Die Kurven sind für das Maximum der Absorption in den Farbstoffen gezeichnet.

§ 4. Der beobachteten Erscheinung kann man eine theoretische — vorläufig vielleicht eine nicht erschöpfende — Deutung geben.

Die klassische Dispersions- und Absorptionstheorie basiert auf zwei Beziehungen: der ersten Relation entspricht die Bewegungsgleichung des optischen geladenen Gebildes. Das kann ein Elektron, eine Gruppe von Elektronen oder ein Ion sein. Nach Helmholtz-Drude hat diese Gleichung die folgende Gestalt:

$$m \frac{d^2 x}{d t^2} + q m \frac{d x}{d t} + \omega_0^2 m x = e X. \tag{1}$$

Es bedeutet hier x die Verschiebung des geladenen Gebildes; m die Masse, mit welcher die Ladung verbunden ist; e die Ladung, in elektrostatischen Einheiten ausgedrückt; eX die äußere auf die Ladung wirkende Kraft.

Der zweiten Relation entspricht die Hypothese vom Verschiebungsstrom in dem optisch zu untersuchenden Mittel, nämlich: es wird angenommen, daß der Verschiebungsstrom im Mittel dem Verschiebungsstrom im leeren Raume, vergrößert um den Konvektionsstrom, gleich ist. Mathematisch wird diese Annahme folgendermaßen geschrieben:

$$\frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d X}{d t} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{d X}{d t} + \sum e \frac{d x}{d t}, \tag{2}$$

wo ε die komplexe Dielektrizitätskonstante bedeutet.

Als Unterscheidungsmerkmal eines optischen Resonators, welcher den Relationen (1) und (2) genügt, muß man seine quasielastischen Eigenschaften, welche außerhalb des elektrischen Feldes erhalten bleiben, betrachten.

Jedoch ist ein solcher Resonator, abgesehen von dem umfangreichen Versuchsmaterial im Gebiet der Dispersion und Absorption, welches zu seinen Gunsten spricht, schwerlich mit den gegenwärtigen Anschauungen über den Atom- und Molekelbau in Einklang zu bringen.

Es sind offenbar in den Eigenschaften des Helmholtz-Drudeschen Resonators Modifikationen im Sinne der neueren Anschauungen über den

Atombau und in dem Rahmen der Ergebnisse der alten klassischen Theorie erlaubt. In den Arbeiten von A. Predwoditelew: „Zur Theorie des Abklingens der Fluoreszenz“ [1]) und „Über die spezifische Wärme der Wasserstoffmolekel“ [2]) ist gezeigt worden, in welcher Richtung die Gleichung (1) zu modifizieren ist, um die Wärmeeigenschaften eines Stoffes beschreiben zu können, ohne die spezifischen Quantenbedingungen, die einem Resonator auferlegt sind, anzugreifen.

Wir wollen unsere Aufmerksamkeit auf das Elektron und das positiv geladene Gebilde, welches als Anziehungszentrum für das erstere dient, richten. Beide Ladungen beschreiben gewisse Bahnen, deren Gestalt durch die Gesamtheit der wirkenden Kräfte bestimmt ist. Bei kleinen Störungen der Bewegung der Molekel oder des Atoms in einem Koordinatensystem, dessen Anfangspunkt längs der ungestörten Bahn mit der Geschwindigkeit der Ladung gleitet, werden diese Kräfte sich wie eine quasielastische Kraft äußern. Die Zeit wird in diesem Koordinatensystem nach der Lorentzschen Relation bestimmt durch:

$$t' = t - \frac{(\varrho w)}{v^2}. \tag{3}$$

Es bedeutet hier t die Zeit in dem Koordinatensystem, welches mit dem Beobachter verbunden ist; (ϱw) ist das skalare Produkt des Radiusvektors ϱ mit der Bewegungsgeschwindigkeit w; v die Lichtgeschwindigkeit.

Die Größe ϱ ist eine fiktive; sie wird so gewählt, daß das Verhältnis $\frac{(\varrho w)}{v^2}$ genau die Phasendifferenz der auf die Ladung einfallenden Resultierenden ist und der Resultierenden der von den umgebenden Molekeln ausgesandten Wellen gleich wird.

Bei diesen Annahmen behält die Gleichung (1) formal ihre Gestalt, nur wird die Zeit t durch die Lorentzsche Ortszeit t' ersetzt und wir erhalten:

$$m \frac{d^2 x}{dt'^2} + q m \frac{dx}{dt'} + \omega_0^2 m x = e X'. \tag{4}$$

Auch in der Gleichung (2) muß man die Zeit t durch t' ersetzen, so daß

$$\frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{dX'}{dt'} = \frac{1}{4\pi} \frac{dX'}{dt'} + \sum e \frac{dx}{dt'} \tag{5}$$

wird. Durch diese Umformung wird die Aufrechterhaltung des wesentlichen Teiles der Dispersions- und Absorptionstheorie von Drude bewahrt.

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 861, 1925.
[2]) ZS. f. Phys. **34**, 178, 1925.

Die neuen Gleichungen werden mathematisch mit den alten identisch. In solcher Weise erhalten wir für den Absorptionskoeffizienten die folgende Relation:

$$k = \frac{2N}{vn}\frac{e^2}{m}\frac{h\nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + h^2\nu^2}. \tag{6}$$

wo N die Avogadrosche Zahl, n den Brechungsindex, ν_0 die Eigenfrequenz des Resonators, ν die Schwingungszahl der einfallenden Welle bedeute und $h = \frac{q}{2\pi}$ ist.

Die mathematische Identität der Gleichungen (1) und (2) und der Gleichungen (4) und (5) schließt eine gewisse Differenz in dem Mechanismus der Absorption in dem klassischen und dem eben beschriebenen Resonator nicht aus. Unter der Einwirkung der einfallenden Welle ist der klassische Resonator fähig, nur erzwungene Schwingungen auszuführen. Im Gegenteil wird der beschriebene Resonator unter der Einwirkung des äußeren Feldes eine gewisse Änderung in seinen Konfigurationseigenschaften erleiden. (Eine Änderung der relativen Lage der Ladungen, eine Änderung ihrer Geschwindigkeit.) Deswegen muß, von diesem Standpunkt aus betrachtet, außer der klassischen Absorption, welche die absorbierte Energie in Wärme transformiert, eine Absorption stattfinden, welche einen Teil der Energie in innere Energie des Atoms oder der Molekel überführt.

A. Predwoditelew hat den Gedanken ausgesprochen, daß der zuletzt erwähnte Teil der absorbierten Energie mittels des Clausiusschen Potentials, das, wie bekannt, folgendermaßen geschrieben wird:

$$T = -\frac{e^2}{v^2}\cdot\frac{(w\,w_1)}{R} \tag{7}$$

in Rechnung gezogen werden kann.

Also wird gemäß der hier gemachten Annahmen die mathematische Berechnung des beobachteten Absorptionskoeffizienten folgendermaßen durchgeführt: Der eine Teil wird durch die Gleichung (6) gegeben, welche besagt, daß wir es scheinbar mit einem quasielastischen Resonator zu tun haben. Der zweite Teil berechnet sich nach der Formel (7), wenn man dort die Geschwindigkeiten w und w_1 durch die Störungsgeschwindigkeiten des Elektrons und des Kernes ersetzt. Die Bewegungsgleichung für das Elektron wird aus der Gleichung (4) folgen. Es sei die äußere Kraft eX durch den Ausdruck $eX_0 e^{i\omega t}$ gegeben. Dann wird die Lösung der Gleichung (4) leicht erhalten, und da die Geschwindigkeitsrichtung der ungestörten Bewegung des Elektrons relativ zur Richtung der einfallenden

Welle ganz beliebig sein kann, so wird das Mittellintegral der Störungsgeschwindigkeiten die folgende Gestalt haben:

$$w_s = \frac{e}{m} \cdot \frac{i\,\omega\,X_0\,e^{i\,\omega\,t}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + q\,i\,\omega} \cdot \frac{\sin a}{a},$$

wo $a = \frac{\omega\,\varrho\,w}{v^2}$ ist. Nach Absonderung des imaginären Teiles der Amplitude erhalten wir:

$$w_s = \frac{e}{m} \cdot \frac{q\,\omega^2\,X_0\,e^{i\,\omega\,t}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + q^2\,\omega^2} \cdot \frac{\sin a}{a}. \tag{8}$$

Eine ganz analoge Formel bekommt man für die mittlere Geschwindigkeit der gestörten Bewegung des Kernes; nämlich

$$w_{1s} = -\frac{e}{m_1} \cdot \frac{q_1\,\omega^2\,X_0\,e^{i\,\omega\,t}}{(\omega_{10}^2 - \omega^2)^2 + q_1^2\,\omega_2} \cdot \frac{\sin a_1}{a_1}. \tag{9}$$

Da man die Geschwindigkeit der ungestörten Bewegung des Kernes als klein betrachten kann (der Kern ruht beinahe), so wird für den Kern die Größe $\frac{\sin a_1}{a_1}$ gleich Eins werden. Wenn noch die Eigenfrequenz des Kernes klein im Vergleich mit der Frequenz der einfallenden Welle ist, was anzunehmen plausibel erscheint, so wird Gleichung (9) folgendermaßen aussehen:

$$w_{1s} = -\frac{e}{m_1}\,\frac{q_1\,X_0\,e^{i\,\omega\,t}}{\omega^2 + q_1^2}. \tag{10}$$

Mit Hilfe von (8) und (10) kann man das Clausiussche Potential folgendermaßen ausdrücken:

$$T = \frac{e^2}{v^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{e}{m_1} \cdot \frac{[X_0\,e^{i\,\omega\,t}]^2 \cdot q_1 \cdot q\,\omega^2}{(\omega^2 + q_1^2)\,[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + q^2\,\omega^2]} \cdot \frac{\sin a}{a} \cdot \frac{1}{R}.$$

Das Zeitmittel dieses Ausdruckes wird die Gestalt haben:

$$\overline{T} = \frac{e^2}{v^2}\,\frac{e}{m}\,\frac{e}{m_1}\,\frac{X_0^2\,q_1\,q\,\omega^2}{2\,(\omega^2 + q_1^2)\,[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + q^2\,\omega^2]}\,\frac{\sin a}{a}\,\frac{1}{R}. \tag{11}$$

§ 5. Jetzt können wir an Hand der Gleichungen (6) und (11) leicht einen Ausdruck für den gesamten Absorptionskoeffizienten finden.

Die Energie, welche in Wärme durch die Moleküle umgewandelt wird, die in einer Säule vom Querschnitt gleich dem Querschnitt einer Molekel eingelagert sind, kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$d\,U_1 = \tfrac{4}{3} \cdot \pi\,R^3\,k\,N_0\,U.$$

Hier bedeutet U die Energiedichte; k den Absorptionskoeffizienten, bezogen auf eine Molekel; R den Halbmesser der Molekel; N_0 die Zahl der Molekeln in einem Gramm des Stoffes.

Die Energie, welche in derselben Säule der Molekeln in innere Energie der Molekeln verwandelt wird, wird gleich sein:

$$d\,U_2 = \frac{e^2}{v^2}\cdot\frac{e}{m}\cdot\frac{e}{m_1}\cdot\frac{N_0}{R}\cdot\frac{U}{\pi}\,\frac{h_1\,h\,\nu^2}{(\nu^2+h_1^2)\,[(\nu_0^2-\nu^2)^2+h^2\nu^2]}\cdot\frac{\sin a}{a}\,.$$

Wenn wir diese zwei Größen addieren, erhalten wir für den gesamten Absorptionskoeffizienten die Formel:

$$k = \frac{h^2\nu^2}{(\nu_0^2-\nu^2)^2+h^2\nu^2}$$

$$\cdot\left\{\frac{2}{v\,n}\cdot\frac{e^2}{m}\cdot\frac{N_0}{h}+\frac{e^2}{v^2}\cdot\frac{e}{m}\cdot\frac{e}{m_1}\cdot\frac{3\,N_0}{4\,\pi^2 R^4}\cdot\frac{h_1}{(\nu_0^2+h_1^2)^2\,h}\cdot\frac{\sin a}{a}\right\}. \tag{12}$$

In der Formel (12) hängt nur eine Größe von der Dichteverteilung der Molekeln und folglich von deren Aufeinanderwirken ab, nämlich die Größe $\frac{\sin a}{a}$; in diesem Ausdruck ist a von ϱ abhängig. Die Größe ϱ hängt in festen Lamellen von der Dichteverteilung folgendermaßen ab:

$$\varrho = \alpha\,\mathrm{tghyp}\,\beta c, \tag{13}$$

wo α und β konstante Größen sind und c die Dichte der Verteilung der Molekeln bedeutet.

Diese Formel ist von A. Predwoditelew mit Hilfe der nichteuklidischen Metrik abgeleitet worden. Die Eigentümlichkeit dieser Ableitung zwingt dazu, diese Formel vorläufig als eine halb empirische zu betrachten.

Die beiden Relationen (12) und (13) zusammen erlauben, die Theorie mit dem Experiment zu vergleichen. Die Resultate dieser Vergleichung sind in den Tabellen 1 und 2 und in den Fig. 2 und 3, wo die ausgezogenen Kurven nach den theoretischen Angaben gezeichnet sind, zusammengestellt. Die theoretischen Kurven sind mit Hilfe von drei empirischen Konstanten berechnet — Konstanten, die unbedingt für die Charakteristik einer beliebigen, periodisch abklingenden Kurve nötig sind. Jedoch sind für unsere Kurven von diesen drei Konstanten nur zwei ganz willkürlich. Die dritte Konstante, der Koeffizient bei $\frac{\sin a}{a}$, könnte aus den Elektronenkonstanten berechnet werden.

In der Tat hat dieser Koeffizient die folgende Gestalt:

$$A = \frac{e^2}{v^2}\cdot\frac{e}{m}\cdot\frac{e}{m_1}\cdot\frac{3}{4\,\pi^2}\cdot\frac{N_0}{R^4}\cdot\frac{h_1}{(\nu^2+h_1^2)\,h}\,.$$

Wenn man h_1 und h, wie es Lorentz macht, als Maß der Zahl der Zusammenstöße der Molekeln betrachtet, und wenn h_1^2 genügend klein im Vergleich mit ν^2 ist, so wird der obige Ausdruck vereinfacht in:

$$A = \frac{e^2}{v^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{e}{m_1} \cdot \frac{3}{4\pi^2} \cdot \frac{N_0}{R^4} \cdot \frac{1}{\nu^2}. \tag{14}$$

Wenn man das Molekulargewicht von Kristallviolett gleich 407 setzt und die Schwingungszahl, welche dem Maximum der Absorption entspricht, gleich $5{,}1 \,.\, 10^{14}$ annimmt unter der Bedingung, daß $A = 9 \,.\, 10^{15}$ ist, wie es aus unseren Versuchen folgt, so erhalten wir für den Halbmesser der Kristallviolettmolekel die Größe $3{,}1 \,.\, 10^{-7}$.

Eine ebensolche Größenordnung bekommt man für den Halbmesser der Fuchsinmolekel. Die Übereinstimmung muß man als ganz befriedigend betrachten.

In solcher Weise kann man den Gedanken, den Energieanteil, welcher in die innere Energie der Molekel verwandelt wird, mit Hilfe des Clausiusschen Potentials in Rechnung zu setzen, als gewissermaßen experimentell gestützt betrachten.

Diese Arbeit ist in der ersten Moskauer Universität ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. J. A. Kablukow für seine liebenswürdige Überlassung des König-Martensschen Spektrophotometers und Herrn Prof. K. P. Jakowlew und W. J. Romanow für die Bereitstellung der nötigen Mittel unseren Dank auszusprechen.

Ein Elektronenröhren-Generator kurzer elektrischer Wellen[1]).

Von **M. T. Grechowa** in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Wenn die Gitter und die Anoden zweier Elektronenröhren durch je ein Drahtsystem veränderlicher Länge, wie in Fig. 1 gezeigt, verbunden werden, so wird dadurch ein Generator ungedämpfter Schwingungen bis 50 cm Wellenlänge herab erhalten. Wird dabei die Anodenspannung auf einem bestimmten Wert zwischen — 5 und + 14 Volt gehalten, so bekommen die beiden Gitter eine Spannung von + 50 bis + 160 Volt. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Wellenlänge von Heizstrom, Gitterspannung, Anodenspannung und vom Verhältnis Anodendurchmesser—Gitterdurchmesser zeigte, daß die Wellenlänge von der Veränderung aller dieser Faktoren abhängig ist, was die Möglichkeit ergibt, eine gegebene Wellenlänge im Bereiche von 50 cm bis zu 1 m zu erhalten. Die Veränderung der Wellenlänge, die in diesem Generator durch die Veränderung der Gitterspannung E_g hervorgerufen wird, entspricht nicht den Formeln von Barkhausen und Kurz sowie nicht denen von Scheibe, was auf die kompliziertere Natur der Schwingungen hinweist, die in diesem Generator erzeugt werden und in starkem Maße von den Dimensionen des Anodenschwingungskreises abhängen.

Bei den Untersuchungen, die mit elektrischen Wellen von einer Wellenlänge kürzer als 1 m ausgeführt worden sind, sind meistenteils gedämpfte Schwingungen angewandt worden, die mittels eines Funkengenerators erzeugt wurden. Es ist aber von großem Interesse, auch in diesem Bereiche des elektrischen Spektrums für verschiedene Untersuchungen ungedämpfte Schwingungen zu gebrauchen. Deshalb ist vom Verfasser auf Anregung von Prof. Dr. W. I. Romanoff eine Methode für die Erzeugung kurzer ungedämpfter elektrischer Wellen von 50 cm bis zu 1 m Wellenlänge ausgearbeitet worden, die ihrem Schema nach von dem seinerzeit von Barkhausen und Kurz[2]) beschriebenen Generator für Wellen derselben Länge verschieden ist und auch mit denselben Elektronenröhren Schwingungen größerer Intensität zu erzeugen erlaubt.

I. Der Generator. Der Generator besteht aus zwei Elektronenröhren, die symmetrisch auf einer horizontalen Hartgummiplatte befestigt sind (Fig. 1 und 2). Auf einer Seite der Platte befinden sich zwei parallele gerade Drähte AA' und BB', je 3 mm Durchmesser und in 4 cm Entfernung voneinander. Von jedem Draht ist ein Ende mit je einer der Anoden verbunden. Die beiden anderen Drahtenden sind miteinander durch eine

[1]) Diese Arbeit wurde auf dem IV. Russischen Physikertag vorgetragen. Leningrad, September 1924.

[2]) H. Barkhausen und K. Kurz, Phys. ZS. 21, 1, 1920.



verschiebbare Brücke verbunden, welche folgende Beschaffenheit hat. An einer 5 cm langen und 2 cm breiten Kupferplatte sind in einer gegenseitigen Entfernung von 4 cm zwei Messingröhrchen senkrecht zur Platte angelötet, die solch einen inneren Durchmesser haben, daß die Anodendrähte mit leichter Reibung in sie hereingeschoben werden können. Es wurden Brücken mit Röhrchen verschiedener Länge, von 5 bis 20 cm, gebraucht. Die Verschiebung der Brücke veränderte die Länge der „Anodendrähte". Zwei ebensolche Drähte mit einer gleichen Brücke werden mit den beiden Gittern verbunden und verlaufen in derselben horizontalen Ebene, aber in entgegengesetzter Richtung.

Die Glühdrähte wurden parallel geschaltet, der Heizstrom und die Heizspannung an dem Amperemeter A und dem Voltmeter V_3 abgelesen.

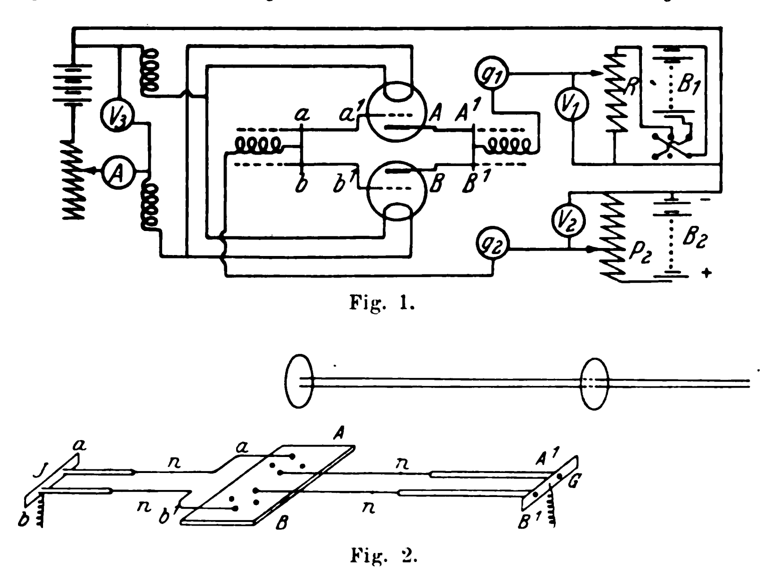


Fig. 1.

Fig. 2.

Die Gitter- und die Anodenspannung werden über die betreffende Brücke von den Batterien B_1 und B_2 durch die Potentiometer P_1 und P_2 zugeführt. Die Voltmeter V_1 und V_2 dienen zur Messung der Spannungsunterschiede Anode–Glühfaden und Gitter–Glühfaden. An den Mikroamperemetern G_1 und G_2 (im Nebenschluß) werden der Anodenstrom und der Gitterstrom gemessen Der Heizstrom und die Anoden- und Gitterspannung werden über Drosselspulen zugeführt.

II. Die Erzeugung der Schwingungen. Die Schwingungen entstanden in einem Anodenspannungsbereich von — 5 bis + 14 Volt und einem Gitterspannungsbereich von + 50 bis + 160 Volt. Die Ver-

suche wurden mit Verstärkerröhren der „Odessaer Radiofabrik“, des „Schwachstromtechnik-Trusts“, des „Radiolaboratoriums in Nijni-Novgorod“ und der Firma E. Huth, sowie mit Röhren, die im hiesigen Laboratorium — Vakuumtechnische Abteilung des Staatlichen Elektrotechnischen Prüfungsinstituts — angefertigt wurden, ausgeführt.

Mit den Röhren von E. Huth und denen des „Radiolaboratoriums in Nijni-Novgorod“, die beide plattenartige Anoden haben, wurden keine Schwingungen erhalten. Mit den übrigen benutzten Röhrenarten, die zylindrische Elektroden haben, wurden Schwingungen erzeugt.

Das Vorhandensein von Schwingungen konnte durch die Annäherung an die „Anodendrähte“ oder die „Gitterdrähte“ von einigen Windungen dünnen Drahtes, die in Serie mit einem Kristalldetektor und einem Mikroamperemeter geschaltet waren, festgestellt werden. Eine andere Methode bestand darin, daß man einen Punkt der „Anodendrähte“ oder der „Gitterdrähte“ erdete und die dabei eintretende Änderung des Anodenstromes beobachtete. Bei Erdung eines Punktes, der einem Schwingungsbauche der „Anodendrähte“ entsprach, verschwand der Anodenstrom und die Schwingungen setzten aus. Bei der Erdung eines Spannungsknotenpunktes blieb der Anodenstrom unverändert. Auf diese Weise konnte man die Spannungsknoten und die Spannungsbäuche der Anodendrähte und der Gitterdrähte bestimmen. Dabei wies diese Veränderlichkeit des Anodenstromes auf die Anwesenheit von kurzwelligen Schwingungen hin. Nach der Lage der Schwingungsknoten und der Schwingungsbäuche konnte man annähernd die Wellenlänge bestimmen. Dabei ist bemerkenswert, daß der Spannungknoten sich in unmittelbarer Nähe der die „Anodendrähte“ oder die „Gitterdrähte“ verbindenden Brücke befand. Die ungefähre Verteilung der Spannungsknoten J und G und der Spannungsbäuche n ist in Fig. 2 angegeben.

Zur Bestimmung der Spannungsknoten und -bäuche war es vorteilhafter, die „Anodendrähte“ zu benutzen, da in den „Gitterdrähten“ die Knoten und Bäuche nicht scharf ausgeprägt waren, und die Veränderung des Anodenstromes bei Erdung eines Spannungsbauches in diesem Falle nicht selten nur 25 Proz. betrug, während bei Erdung eines Spannungsbauches der „Anodendrähte“ der Anodenstrom bis zu Null sank.

Zur genauen Bestimmung der Wellenlänge diente ein Lechersches Drahtsystem, welches aus zwei parallel gezogenen Kupferdrähten von 0,8 mm Durchmesser bestand, deren gegenseitige Entfernung 2 cm betrug. Das System war an einem Ende durch eine unbewegliche, am anderen durch eine verschiebbare Brücke geschlossen. Als Brücken dienten runde

Scheiben aus Kupfer oder Zink von 15 bis 30 cm Durchmesser. Der verschiebbaren Brücke war ein Thermoelement parallel geschaltet.

Um die schädliche Wirkung der „Gitterdrähte“ zu veringern, mußte die induktive Kopplung des Generators mit dem Lecherschen System in folgender Weise vorgenommen werden. Die Drähte des Lecherschen Systems wurden oberhalb der Anodendrähte in einer Entfernung von 15 bis 50 cm ihnen parallel gezogen, und die Brücken wurden so eingestellt, daß die „Gitterdrähte“ hinter der unbeweglichen Brücke blieben. Fig. 2 erläutert diese Versuchsanordnung. Mit dieser Kopplungsart wurde eine scharfe Resonanzkurve erhalten (Fig. 3, Kurve I). Wenn dagegen das Lechersche System sich nicht nur über den „Anodendrähten“ allein, sondern auch teilweise über den „Gitterdrähten“ oder nur über letzteren allein befand, so wurde die Resonanzkurve flach, die Intensität der Schwingungen geringer und die Ausschläge des mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometers sanken bei keiner Lage der verschiebbaren Brücke bis auf Null (Fig. 3, Kurve II).

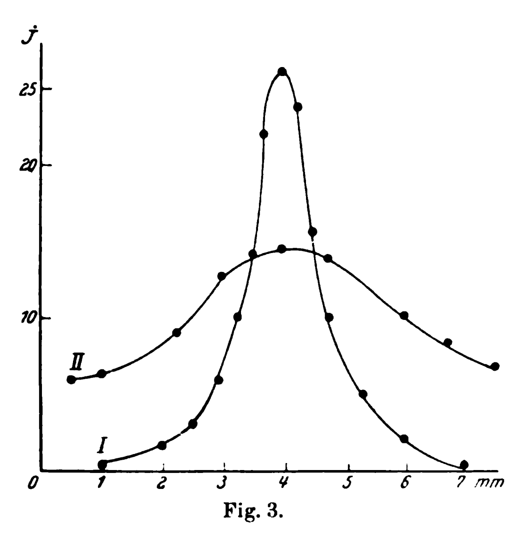


Fig. 3.

Um die Bedingungen für die Erzeugung elektrischer Wellen mittels des oben beschriebenen Schaltungsschemas zu ermitteln, wurde die Abhängigkeit der Wellenlänge vom Heizstrom, von der Anodenspannung, der Gitterspannung und vom Verhältnis Anodendurchmesser–Gitterdurchmesser untersucht. Die Resultate dieser Versuche sind in den Tabellen 1, 2 und 3 dargestellt, welche die Abhängigkeit der Wellenlänge von den verschiedenen Faktoren angeben. Die in diesen Tabellen benutzten Bezeichnungen sind folgende: E_a Anodenspannung in Volt, E_g Gitterspannung in Volt, J_a Anodenstrom in Skalenteilen (wobei 1 Skt. gleich etwa 7,6 mA ist), J_h Heizstrom in Ampere, d_a Anodendurchmesser, d_g Gitterdurchmesser, A Länge der „Anodendrähte“, G Länge der „Gitterdrähte“, λ Wellenlänge. Wie aus den Tabellen ersichtlich, wächst die Wellenlänge mit der Ver-

Tabelle 1.

Röhrenart	E_a	E_g	d_a mm	d_g mm	λ cm	d_a/d_g
„Schwachstromtechnik - Trust“	— 5	100	9,5	3	61,6	3,17
	0	100	9,5	3	73,6	3,17
	+ 5	100	9,5	3	96	3,17
	+ 10	100	9,5	3	100	3,17
	5	100	—	—	—	—
„Odessaer Radiofabrik“	— 5	100	9	4	56,8	2,25
	0	100	9	4	62,6	2,25
	+ 5	100	9	4	67,8	2,25
	+ 10	100	9	4	73	2,25

Tabelle 2

J_h = 1 Amp., A = 23 cm			J_h = 1 Amp., A = 23 cm, 28 cm		
E_g	E_a	λ cm	E_g	E_a	λ cm
95	0	66,5	95	0	66,5
110	0	63,0	95	5	72,5
120	0	60,0	95	8	75,8
135	0	59,2	120	0	60,8
140	0	58,7	120	5	67,0
150	0	57,5	120	8	72,4
160	0	56,2	120	10	75,0

Tabelle 3.

E_g = 100 Volt, E_a = 0 Volt, A = 23 cm			E_g = 100 Volt, E_a = 0 Volt, A = 23 cm		
J_a	J_h	λ cm	J_a	J_h	λ cm
1,5	0,8	75	9	1,10	58,5
2	0,9	68	11	1,15	56
6	1,0	63	15	1,20	51
7	1,05	61	—	—	—

größerung des Verhältnisses d_a/d_g (Tabelle 1) sowie mit Steigerung der Anodenspannung und verkleinert sich mit Steigerung der Gitterspannung (Tabelle 2). Mit Steigerung des Heizstromes verkleinert sich die Wellenlänge (Tabelle 3). Außer dem Einfluß der Elektrodendurchmesser, des Heizstromes und der Spannungen hängt die Wellenlänge noch von der Länge der „Anodendrähte“ ab. Bei konstanten anderen Betriebsbedingungen ändert sich die Wellenlänge in Abhängigkeit von der Änderung der Länge der Anodendrähte so, daß mit Vergrößerung dieser Länge die Wellenlänge größer, mit Verkleinerung derselben kleiner wird. Tabelle 4 gibt diese Abhängigkeit an. Bei einer Veränderung der Länge der „Gitterdrähte“ wird nur die Intensität der Schwingungen, nicht aber die Wellen-

länge geändert. Wenn alle übrigen Bedingungen unverändert bleiben und nur die Länge der „Gitterdrähte" verändert wird, so verläuft die Änderung der Schwingungsintensität der Änderung des Anodenstromes parallel. Tabelle 5 gibt die Abhängigkeit des Anodenstromes und folglich der Schwingungsintensität von der Länge der „Gitterdrähte" an. Aus

Tabelle 4.

$E_a = 0,\ E_g = 110$ Volt			$E_a = 0,\ E_g = 110$ Volt		
A cm	G cm	λ cm	A cm	G cm	λ cm
40	21	72,0	40	31	72,1
35	21	69,6	35	31	69,8
30	21	67,2	30	31	67,2
25	21	64,5	25	31	64,6
20	21	62,6	20	31	62,2
15	21	60,5	—	—	—

Tabelle 5.

$E_a = 0,\ E_g = 110$ Volt				$E_a = 0,\ E_g = 110$ Volt			
A cm	G cm	λ cm	J_a	A cm	G cm	λ cm	J_a
30	10	67,2	0,3	20	10	62,2	3
30	15	67,2	2	20	15	62,2	5
30	20	67,2	2,5	20	20	62,2	5,8
30	25	67,2	8	20	25	62,2	7,5
30	30	67,2	12	20	30	62,2	6,4
30	35	67,2	4	20	35	62,2	4
30	40	67,2	1,5	20	40	62,2	0,5
30	45	67,2	0,3	20	45	62,2	0,2

dieser Tabelle ist ersichtlich, daß das Intensitätsmaximum bei einer bestimmten Länge der „Gitterdrähte", also bei Resonanz zwischen Gitterkreis und Anodenkreis erhalten wird.

Es konnte also durch Variieren der Anodenspannung von — 5 bis + 14 Volt, der Gitterspannung von + 50 bis + 160 Volt, des Heizstromes von 0,8 bis 1,2 Amp. (diese Angabe bezieht sich auf zwei parallel geschaltete Röhren) und der Länge der „Antennendrähte" von 10 bis 45 cm die Wellenlänge von 50 bis 85 cm verändert werden. Die Länge der „Antennendrähte" wurde nur in einem Bereiche von 10 bis 45 cm variiert, weil bei Längen kleiner als 10 cm oder größer als 45 cm die Schwingungen verschwanden.

Bei der Messung der Abhängigkeit des Anodenstromes von der Anodenspannung und von der Gitterspannung wurden Kurven erhalten, die in Fig. 4 und 5 dargestellt sind. Die Kurven der Fig. 4 geben die Beziehung zwischen Anodenstrom und Gitterspannung bei vier ver-

schiedenen Anodenspannungen an. Diese letzte Kurve hat das Aussehen einer gewöhnlichen Kennlinie, und bei der ihr entsprechenden Anodenspannung werden Schwingungen bei keiner Gitterspannung erhalten. Bei den Kurven I, II, III werden Schwingungen von den Punkten *a*, *b*, *c* an bei weiterer Steigerung der Gitterspannung ungefähr im Bereiche 85 bis 160 Volt erhalten — weiter konnte die Gitterspannung wegen der ungenügenden Entgasung der bei diesen Versuchen verwandten Röhren nicht gesteigert werden —, da bei höheren Spannungen ein Aufleuchten der Röhren, also starke Ionisation der Restgase, welche die Schwingungen

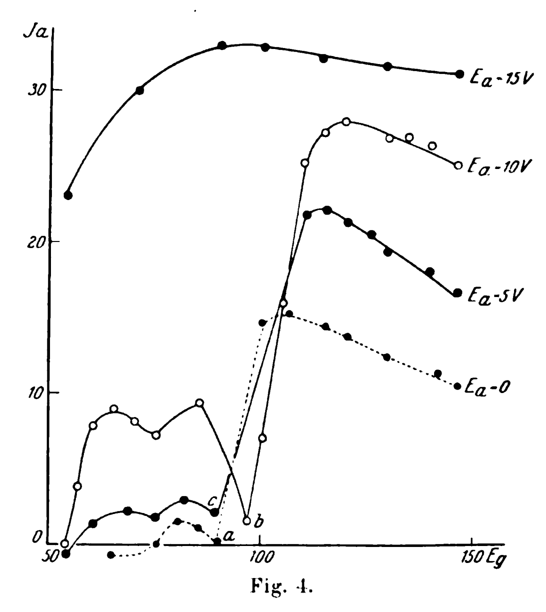


Fig. 4.

herabsetzte und das Leben der Röhre gefährdete, eintrat. Die Kurven der Figur beziehen sich auf Röhren der „Odessaer Radiofabrik". Die für andere Röhrenarten aufgezeichneten Kurven haben den gleichen Charakter, nur sind die Punkte *a*, *b*, *c*, d. h. der Anfang des steilen Anstieges der Kurve, nach der einen oder der anderen Seite verschoben.

Wenn man die Veränderung des Anodenstromes mit der Änderung der Anodenspannung verfolgt, so erhält man Kurven wie die in Fig. 5 aufgezeichneten. Der Bereich der Schwingungen im Falle der Kurven I, II, III, erstreckt sich vom Nullpunkt der Kurven — $E_a = 0$ — bis zu den Punkten *n*, *p*, d. i. bis zum Anfang des steilen Abfallens der Kurven, in welchem Punkte die Schwingungen plötzlich aussetzen. Der Teil dieser Kurven, der durch eine punktierte Linie dargestellt ist,

konnte nicht aufgenommen werden, weil hier bei einer Steigerung der Anodenspannung auf 0,1 Volt die Schwingungen und der Anodenstrom plötzlich verschwanden und die Anodenspannung ohne weitere Berührung des Potentiometers auf einen Betrag von 2 bis 3,5 Volt stieg. Im Falle der Kurve IV, also bei $E_g = 140$, erstreckte sich der Bereich der Schwingungen von der Anodenspannung Null bis zu den Stellen der Kurven, die nicht ausgezogen sind, wo die Schwingungen, allmählich schwächer werdend, verschwanden.

Die Punkte *m*, *n*, *p*, *q* und *a*, *b*, *c*, *d* können sich um einige Volt nach der einen oder nach der anderen Seite hin verschieben, und zwar je

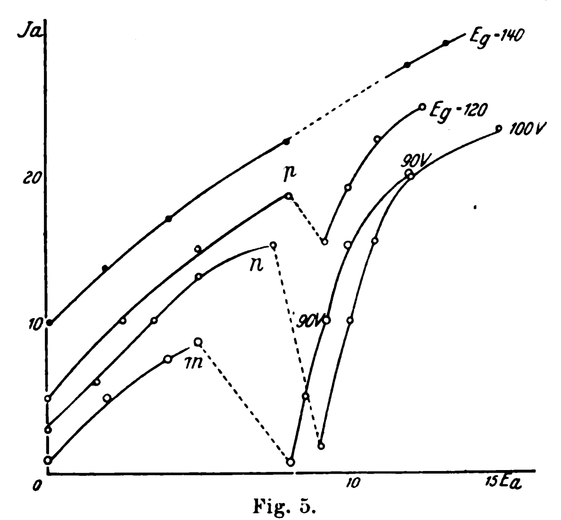


Fig. 5.

nach der Richtung, in welcher man den Verlauf der Kurven beim Variieren der Anodenspannung oder der Gitterspannung verfolgt, sowie auch nach der Reihenfolge, in welcher Heizstromkreis, Anodenstromkreis und Gitterstromkreis geschlossen werden. Wie daraus ersichtlich, sind die Bedingungen des Einsetzens und des Verschwindens der Schwingungen nicht ganz stabil.

Von Barkhausen und Kurz[1]) ist eine Theorie für die Schwingungen dieser Art aufgestellt worden, die weiter von Scheibe[2]) entwickelt worden ist. Nach dieser Theorie soll die Wellenlänge nicht von den Dimensionen des Anoden- und Gitterkreises abhängen, sondern nur durch die innere Beschaffenheit und die Betriebsbedingungen der Röhre bedingt sein. Da die Schwingungen, die in der hier beschriebenen Schaltung erzeugt werden, eine Abhängigkeit von der Länge der „Anoden-

[1]) Barkhausen und Kurz, l. c.
[2]) A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 54, 1924.

drähte", wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, zeigen, und da andererseits ihre Wellenlänge auch durch die inneren Betriebsbedingungen bestimmt wird, so war es interessant, die Wellenlänge, die bei einer bestimmten Länge der „Anodendrähte" gemessen wurde, mit der nach den Formeln von Barkhausen-Kurz und Scheibe berechneten zu vergleichen.

Tabelle 6.

E_g Volt	Bereich der beobachteten λ cm	λ berechnet Barkhausen-Kurz cm	λ berechnet Scheibe cm
110	72 bis 60,5	85,8	81
130	68 „ 55	78,9	74,5
160	64 „ 51	70,8	66,75

Tabelle 6 enthält in der dritten Spalte die Wellenlängen nach der Formel von Barkhausen-Kurz:

$$\lambda = \frac{1000}{\sqrt{E_g}} \frac{d_a E_g - d_g E_a}{E_g - E_a}.$$

berechnet. Die vierte Spalte enthält dieselbe Wellenlänge nach der Formel von Scheibe:

$$\lambda = \frac{4c}{\sqrt{2c/m\, E_g\, 10^8}}\, r_g \left\{ f\left(\sqrt{\lg_e r_g/r_0}\right) + g\left(\sqrt{\frac{E_g}{(E_g - E_a)} \lg_e \frac{r_a}{r_g}}\right)\right\}.$$

berechnet. Dabei bedeuten: r_0 Glühfadenradius, r_g Gitterradius, r_a Anodenradius. $f(x)$ und $g(x)$ sind die Funktionen $f(x) = x e^{-x^2} \int\limits_0^x e^{u^2} du$, $g(x) = x e^{x^2} \int\limits_0^x e^{-u^2} du$. Die zweite Spalte der Tabelle 6 zeigt den Bereich der Wellenlängen, die sich bei derselben Gitterspannung und derselben Anodenspannung, aber bei verschiedenen Längen der „Anodendrähte" ergibt.

Die Abweichung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten zeigt, daß wir in den Schwingungen, die in der in dieser Arbeit benutzten Schaltung entstehen, einen komplizierteren Fall haben, welcher sich in den Rahmen der Theorie von Barkhausen und Kurz nicht einfügen läßt. Darauf scheint auch die Abhängigkeit des Entstehens dieser Schwingungen von den Vakuumverhältnissen der Röhren, was den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden soll, hinzudeuten.

Zum Schluß erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. W. I. Romanoff für die ständige Leitung dieser Arbeit sowie für die mir zur Verfügung gestellten Apparate und Mittel meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Moskau, Vakuumtechn. Abt. d. Staatl. Elektrotechn. Prüfungsinstituts. Sept. 1924.

Über den Einfluß der Restgase auf die Schwingungen eines kurzwelligen Elektronenröhrengenerators[1]).

Von **M. T. Grechowa** in Moskau.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Es wird ein Elektronenröhrengenerator, der nach dem vom Verf. in der vorhergehenden Arbeit angegebenen Schema erbaut ist und bei dem die Elektronenröhren dauernd mit der Pumpeinrichtung verbunden sind, untersucht. Ein bestimmter Druck wird in den Röhren hergestellt und nach der Methode von Kaufmann und Serowy gemessen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Druck. Die Abhängigkeit der Wellenlänge und der Intensität der Schwingungen vom Druck der Restgase wird untersucht. Es wird gefunden, daß bei der benutzten Schaltung diese Größen in einem Druckbereiche von $5 . 10^{-8}$ mm Hg bis $1 . 10^{-4}$ mm Hg vom Druck unabhängig sind. Bei höheren Drucken verschwinden die Schwingungen bei etwa $1 . 10^{-3}$ mm Hg. Eine neue Schaltung, die bequemer als die früher angegebene ist und die Erzeugung kürzerer Wellen zu erlauben scheint, wird beschrieben.

Die Untersuchung der Bedingungen, die notwendig sind für die Erzeugung kurzer elektrischer Wellen mit einem Zweiröhrengenerator, wie solcher in der vorhergehenden Arbeit des Verfassers[2]) beschrieben worden ist, zeigte, daß diese Bedingungen sowie die Energie der erzeugten Wellen bei Röhren ein und derselben Art, also ein und derselben inneren Beschaffenheit, etwas verschieden ausfielen. Es konnte vermutet werden, daß auf das Entstehen der Schwingungen der Druck der Restgase in den Röhren einen Einfluß ausübt, besonders nachdem Nettleton[3]) bei einer Untersuchung des Einflusses von Quecksilberdampf, Luft und Wasserstoff auf die in der Schaltung von Barkhausen und Kurz[4]) erzeugten Schwingungen gefunden hat, daß in seiner Röhre die Schwingungen in einem Druckbereiche von $5 . 10^{-5}$ mm Hg bis $1 . 10^{-3}$ mm Hg auftraten, bei Drucken aber, die niedriger als $5 . 10^{-5}$ mm Hg waren, verschwanden. Daraus schließt Nettleton, daß die Ursache des Entstehens der von ihm beobachteten Schwingungen den Gasionen zuzuschreiben ist. Andererseits ist die Schaltung, die vom Verfasser zur Erzeugung kurzer elektrischer Schwingungen benutzt worden ist, etwas abweichend von der ursprünglichen Schaltung von Barkhausen und

[1]) Diese Arbeit ist auf einer Sitzung der Moskauer Physikalischen Gesellschaft im Februar 1925 vorgetragen worden.

[2]) M. T. Grechowa, ZS. f. Phys. **35**, 50—58, 1925.

[3]) Nettleton, Proc. Nat. Acad. Amer. 8, 353, 1922; in dem Jahrb. d. drahtl. Telegr. **21**, 359, 1923, referiert.

[4]) Barkhausen und Kurz, Phys. ZS. **21**, 1, 1920.



Kurz. Deswegen war es wünschenswert, durch eine spezielle Untersuchung klarzustellen, in welchem Maße bei Benutzung dieser Schaltung der Druck der Restgase einen Einfluß auf das Verhalten der Schwingungen und die Bedingung ihrer Entstehung ausübt. Diese Frage bildet das Thema vorliegender Arbeit.

Die Apparatur. Zwei Elektronenröhren, die zur Erzeugung der Schwingungen dienten [1]), und eine Elektronenröhre, mit welcher die Druckmessungen (siehe weiter unten) ausgeführt wurden, waren durch ein weites Glasrohr, ohne jegliche Verengerung zum Abschmelzen, mit der Pumpeinrichtung verbunden. Letztere bestand aus einer Rotationsölluftpumpe P (Pfeiffer), dem Glashahn k, den Kondensations-Glasluftpumpen nach

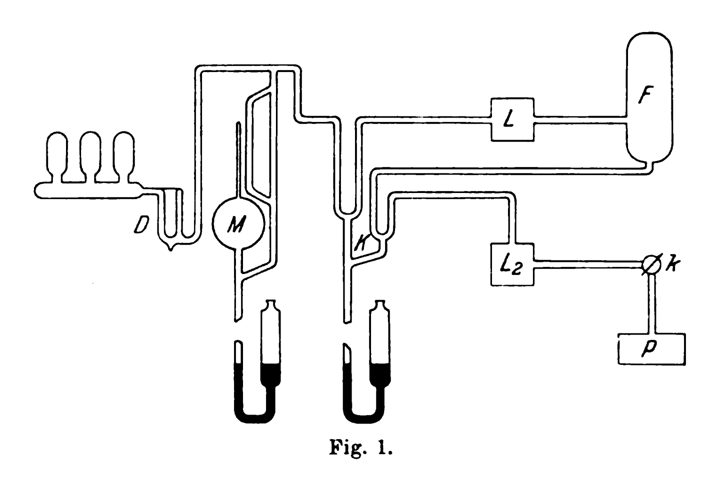


Fig. 1.

Langmuir L_2 und L_1, dem Glasreservoir F, dem doppelten Quecksilberhahn K, dem MacLeodschen Manometer M und dem Ausfriergefäß D.

Die Pumpen L und L_2 sind in Serie miteinander, mit dem Quecksilberhahn K und dem Reservoir F geschaltet. Dieses Schema erlaubt es, die Pumpe L bei geschlossenem unteren Hahn K, geschlossenem Hahn k und ausgeschalteter Rotationsvorpumpe mehrere Stunden lang ohne Unterbrechung arbeiten zu lassen, wobei das Reservoir F als Vorvakuum dient. Dieses Schema ermöglicht, auch beliebige Gasmengen in die zu untersuchenden Röhren einzuführen [2]).

[1]) Siehe S. 50 der vorhergehenden Arbeit.

[2]) Solch ein Pumpaggregat mit den zwei Langmuirschen Pumpen, dem Vorvakuumreservoir und dem doppelten Quecksilberhahn — im Laboratorium von Prof. Dr. W. I. Romanoff ausgearbeitet — bietet große Bequemlichkeiten beim Arbeiten im hohen Vakuum.

Die Druckmessungen. Zu den Druckmessungen diente eine Verstärkerröhre, die folgende Dimensionen hatte: Anodendurchmesser 9 mm, Gitterdurchmesser 3,8 mm, Glühfadendurchmesser 0,049 mm. Die Schaltung, welche zu den Druckmessungen diente, ist in Fig. 2 wiedergegeben: B_1 ist die Heizbatterie, B_2 eine Batterie von 2,6 Volt Spannung, welche die negative Spannung des Gitters lieferte, B_3 die Anodenspannungsbatterie. Letztere Spannung wurde mittels eines Potentiometers variiert.

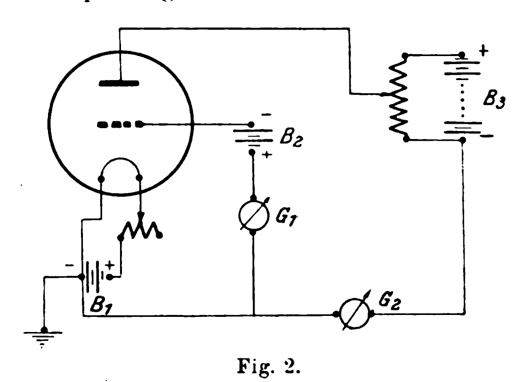


Fig. 2.

Das Mikroamperemeter G_2 (im Nebenschluß) diente zur Messung des Anodenstromes, ein Drehspul-Spiegelgalvanometer G_1 von Siemens & Halske, Empfindlichkeit $8 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt., diente zur Messung des Gitterstromes.

Für diese Schaltung haben Kaufmann und Serowy[1]) eine Methode zur Berechnung des Koeffizienten „k“ in der Formel $p = k \frac{J_g}{J_a}$ angegeben, wo p der Gasdruck in der Röhre, J_g der Gitterstrom (Ionenstrom), J_a der Anodenstrom (Elektronenstrom) ist. Für k geben sie die Formel:

$$k = \frac{1}{(E_a - E'_g)\, b} \int\limits_{r_g}^{r_a} r\, f(P)\, d\, P,$$

wo $f(P)$ die von Mayer experimentell untersuchte Funktion[2]) darstellt und

$$P = E'_g + (E_a + E'_g)\, b \lg_e \frac{r}{r_g}, \qquad E'_g = \frac{b\,(E_g + D\, E_a)}{D\,(a + b) + b}.$$

$$a = \frac{1}{\lg_e \frac{r_g}{r_0}}, \qquad b = \frac{1}{\lg_e \frac{r_a}{r_g}}.$$

1) W. Kaufmann und Fr. Serowy, ZS. f. Phys. 5, 319, 1921.

2) F. Mayer, Ann. d. Phys. 45, 1, 1914.

D bedeutet den Durchgriff der Röhre, E_a die Anodenspannung, E_g die Gitterspannung, r_g den Radius des Gitters, r_a den Radius der Anode, r_0 den Radius des Glühfadens, p erhält man in mm Hg. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die Arbeit von Kaufmann und Serowy hingewiesen. Kaufmann und Serowy haben den Druck in fertigen, von der Pumpe abgeschmolzenen Röhren gemessen. In vorliegender Arbeit wurde keine besondere Untersuchung der Elektronenröhre als Ionisierungsmanometer vorgenommen, eine Reihe von Vorversuchen gibt aber doch die Möglichkeit, über die Genauigkeit dieser Methode der Druckmessung zu urteilen. Der Ausdruck von p enthält den Durchgriff D der Röhre. Letzterer wurde nach einer der gewöhnlich dazu gebrauchten Meßschaltungen bestimmt. In den Grenzen der Meßfehler erwies sich der Durchgriff bei den Druckmessungen als unveränderlich.

Die Konstante k hängt von mehreren Faktoren ab, unter anderen von der Anodenspannung; so erhält man: $E_a = 50$, $k = 0{,}505$; $E_a = 75$, $k = 1{,}504$; $E_a = 100$, $k = 2{,}33$. Wenn k für verschiedene Anodenspannungen gefunden ist, und man dann für jede dieser Spannungen J_a und J_g mißt, so erhält man mehrere Werte für ein und denselben Druck. In Tabelle 1 sind solche Druckwerte dargestellt. Sie sind für sechs verschiedene Drucke bei drei verschiedenen Anodenspannungen erhalten. Bei ein und demselben Drucke unterscheiden sich diese einzelnen Werte nicht mehr als um 5 Proz.

Tabelle 1.

E_a Volt	Druck mm Hg	E_a Volt	Druck mm Hg
125	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	125	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
100	1,3	100	2,45
75	1,25	75	2,6
125	3,55	125	3,20
100	3,50	100	3,15
75	3,50	75	3,10
125	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$	125	5,25
100	1,35	100	5,15
75	1,35	75	5,15

In der Fig. 3 geben die geraden Linien die Abhängigkeit des Ionenstromes E_g vom Elektronenstrome bei verschiedenen Drucken und verschiedenen Anodenspannungen. Der Elektronenstrom wurde dabei durch Variieren des Heizstromes J_h verändert. Wenn wir die Abhängigkeit des Ionenstromes von dem Drucke bei konstantem Anoden-

potential und konstanter Heizung des Glühfadens darstellen, so erhalten wir ein Bündel gerader Linien, wie sie Fig. 4 zeigt.

Die in der Fig. 4 in einem Bereiche von $1 . 10^{-6}$ bis $6 . 10^{-5}$ gezeichneten Geraden sind Teile der Geraden, die im Bereiche von $3 . 10^{-8}$ bis $1 . 10^{-4}$ gemessen worden sind. Nach diesen Geraden kann man mit genügender Genauigkeit den Druck bestimmen, wenn man den Ionenstrom gemessen hat. Alle Druckmessungen wurden bei Elektronenströmen, deren Betrag die folgenden Werte nicht überstieg, ausgeführt:

0,6 mA	bei	125	Volt
0,38 „	„	100	„
0,22 „	„	75	„

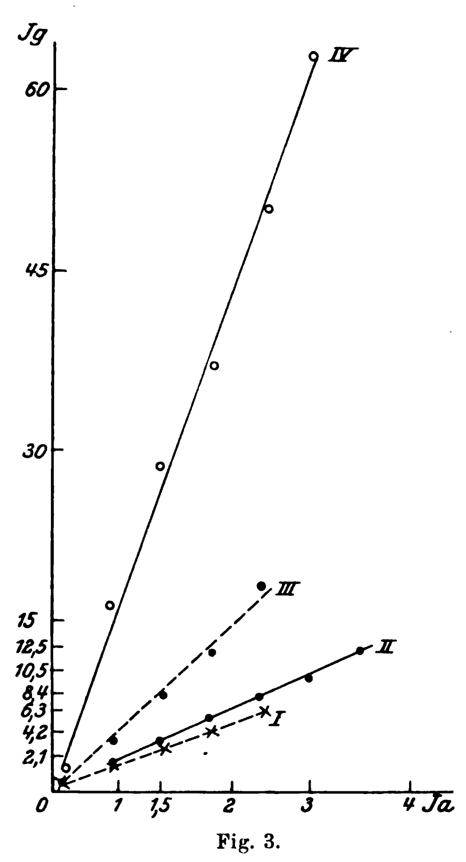


Fig. 3.

Dushmann und Found[1]) haben für ein von ihnen besonders gebautes Ionisationsmanometer gezeigt, daß das lineare Verhältnis zwischen Ionenstrom und Druck bei $E_a = 125$ Volt und $J_g = 0$, 5 mA bis zu einem Druck von 50 bar, bei $E_a = 250$ Volt und $J_g = 20$ mA bis zu einem Druck von 1 bar besteht. Der Umstand, daß in unseren Versuchen ein lineares Verhältnis zwischen Druck und Ionisationsstrom gefunden worden ist, ist also dadurch zu erklären, daß die benutzten Elektronenströme genügend klein waren[2]).

Um Gewißheit zu haben, daß in allen drei an der Pumpvorrichtung sitzenden Röhren derselbe Druck herrschte, wurden Kontrollversuche ausgeführt, bei denen der Druck in zwei gleichgestalteten Röhren gleich-

[1]) S. Dushmann und C. G. Found, Phys. Rev. **17**, 7, 1921; **23**, 734, 1924.

[2]) Siehe auch die Arbeit von Helmut Simon, Telef.-Ztg. 1923, S. 56, Nr. 32/33, in welcher sich auch ein linearer Zusammenhang zwischen Druck und Ionenstrom bei verschiedenen Röhren ergeben hat.



zeitig bestimmt wurde. Die Resultate dieser Kontrollversuche sind in Tabelle 2 dargestellt. Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, war der Ionen-

Tabelle 2.

Röhre Nr.	Ionenstrom 1.10⁻⁹ Amp.	Röhre Nr.	Ionenstrom 1.10⁻⁹ Amp.
1	0,5	1	16
2	0,5	2	16,5
1	3,0	1	30
2	3,0	2	31
1	4,5	1	42
2	4,5	2	42,5
1	8,0	1	68
2	8,2	2	69,5
1	12	1	96,5
2	12	2	98

strom unter gleichen Bedingungen bei jedem Beobachtungspaar derselbe in beiden Röhren.

Es zeigen also die Geraden der Fig. 3 und 4, daß man bei genügend kleinem Elektronenstrome J_g jede zylindrische Elektronenröhre in der Schaltung von Kaufmann und Serowy als ein sehr genaues und bequemes Manometer benutzen kann, und zwar für sehr niedrige Drucke, die außerhalb des Bereiches der bekannten Vakuummeter fallen. Dabei würde für ein Gas, für welches die Mayerschen Kurven unbekannt sind, nur eine Eichmessung, die auch in verhältnismäßig höherem Druckbereiche vorgenommen werden kann, erforderlich.

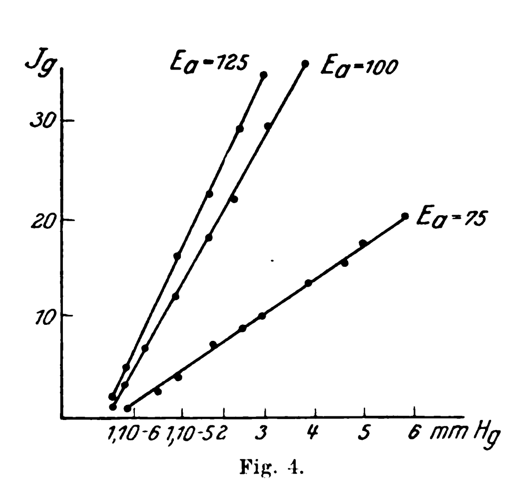


Fig. 4.

Die Erzeugung der Schwingungen. Wie oben erwähnt, dienten zwei von den an der Pumpvorrichtung sitzenden Röhren zur Erzeugung der Schwingungen. Die benutzte Schaltung ist in den Fig. 1 und 2 der vorhergehenden Arbeit gegeben (s. S. 51), wo auch die anderen näheren Angaben zu finden sind. Hier möge nur erwähnt werden, daß der Heiz-

strom einen sehr starken Einfluß auf den „Anodenstrom“ (s. vorh. Arb.) sowie die Intensität der Schwingungen hatte. Bei den vergleichenden, bei verschiedenen Drucken ausgeführten Versuchen dieser Arbeit war es deshalb sehr wichtig, den Heizstrom möglichst konstant zu halten. Das wurde dadurch erzielt, daß der Betrag des Heizstromes fortwährend durch die Größe des Emissionsstromes kontrolliert und mittels zwei parallel geschaltenen Schiebewiderständen von 16 und 1800 Ohm reguliert wurde.

Während der Ausführung dieser Arbeit wurde noch eine andere Schaltung für die Erzeugung kurzer elektrischer Wellen ausgearbeitet, die bequemer als die S. 51 beschriebene Schaltung ist und auf die als Ergänzung der früheren Arbeit hingewiesen werden möge. In dieser neuen Schaltung, die schematisch in Fig. 5 dargestellt ist, wird die Veränderung des Schwingungskreises durch Verschieben einer der Röhren erhalten. Die Gitter und die Anoden der beiden auf verschiebbaren Unterlagen befestigten Röhren sind durch gerade Kupferdrähte AA' und BB' (Fig. 5) verbunden, die mit Reibung in den die Mitte der Verbindung bildenden Kupferröhren CC' gleiten können. Die Spannungen und der Heizstrom

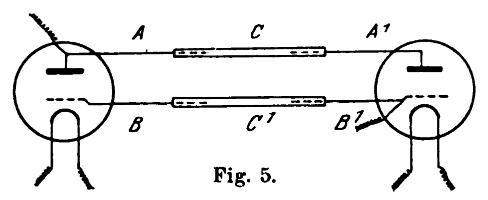


Fig. 5.

Tabelle 3.

Druck mm Hg	E_g Volt	J_a 1.10⁻⁴ Amp.	Druck mm Hg.	E_g Volt	J_a 1.10⁻⁴ Amp.
$1,2.10^{-7}$	210	0	$6,5.10^{-6}$	210	0
1,2	190	15	6,5	190	15
1,2	180	21	6,5	180	21,5
1,2	170	30,6	6,5	170	30
1,2	160	31,5	6,5	150	36
1,2	140	33	6,5	140	39
1,2	130	36	6,5	130	36
1,2	120	39	6,5	120	32,5
1,2	110	0	6,5	110	0
6	210	0	$7,3.10^{-5}$	210	0
6	190	15,5	7,3	190	15
6	180	21,5	7,3	180	21
6	170	31	7,3	170	31,5
6	160	31,5	7,3	160	32,5
6	150	37	7,3	150	36
6	140	39	7,3	140	39
6	130	36	7,3	130	36,5
6	120	32,5	7,3	120	31
6	110	0	7,3	110	0

sind in gleicher Weise wie in Fig. 1 und 2 (s. S. 51) angelegt. Die Messungen mit dieser Schaltung und die Untersuchungen ihrer Eigenschaften werden zurzeit weitergeführt.

Die in vorliegender Arbeit gewonnenen Resultate wurden mit der früheren Schaltung erhalten. Die neue Schaltung eignet sich nicht für Arbeiten an der Pumpe, weil eine der Röhren verschiebbar sein muß. Wie in der früheren Arbeit waren über den „Anodendrähten" der an der Pumpe sitzenden Röhren die zwei Drähte eines Lecherschen Systems ausgespannt.

Die Reihenfolge der Beobachtungen war folgende: es wurde ein bestimmter Druck in den Röhren hergestellt und mit der als Ionisationsmanometer dienenden Röhre bestimmt. Dann wurde bei konstanter

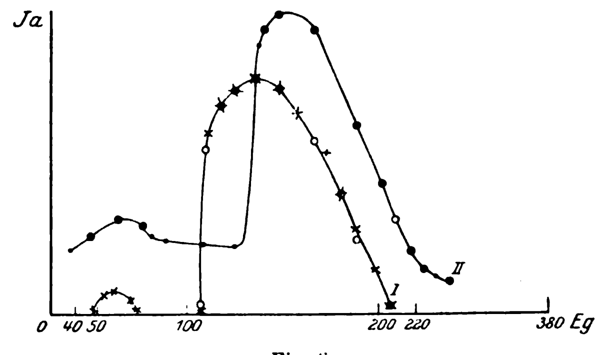


Fig. 6.

Anodenspannung und konstantem Heizstrom der die Schwingungen erzeugenden Röhren die Kurve, welche die Abhängigkeit des Anodenstromes von der Gitterspannung im Bereiche E_g von 0 bis zu 380 Volt darstellt, ermittelt. Diese Messungen wurden bei verändertem E_a und J_h wiederholt. Die für verschiedene Anodenspannungen und Heizströme erhaltenen Kurven sind in Fig. 6 dargestellt. Dann wurde der Druck verändert und die ganze Beobachtungsreihe wiederholt. Bei jeder Messung wurde der Druck mittels der dritten Röhre kontrolliert. Solche Versuchsreihen wurden bei Drucken von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-8}$ herab ausgeführt. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 3 dargestellt. Wie aus ihr ersichtlich, fallen die J_a E_g-Kurven im ganzen erwähnten Druckbereiche fast genau zusammen. So beziehen sich in den Kurven I und II (Fig. 6) die durch ○ bezeichneten Punkte auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ mm Hg und die × und • bezeichneten Punkte auf $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg.

Eine andere Beobachtungsreihe wurde folgendermaßen ausgeführt. Es wurde in der Röhre ein bestimmter Druck hergestellt und die Abhängigkeit der Wellenlänge (im Lecherschen System gemessen) von der Anoden- und Gitterspannung, vom Heizstrome und von der Länge der „Anoden-" und „Gitterdrähte" untersucht. Dann wurde der Druck verändert und die ganze Beobachtungsreihe wiederholt. Wie diese Messungen zeigten, bleibt die Abhängigkeit der Wellenlänge von den Betriebsbedingungen bei verschiedenen Drucken unverändert. Es ändert sich also die Wellenlänge bei konstanten Betriebsbedingungen der Röhren in der angewandten Schaltung im Interval 1.10^{-4} mm bis 5.10^{-8} abwärts nicht.

Die Dämpfung der Schwingungen, die im Lecherschen System erhalten wurden, war so gering, daß es sehr schwierig war, bei den Messungen, die schnell aufeinanderfolgen mußten, die ganze Resonanz-

Tabelle 4.

Druck mm Hg	E_g Volt	λ cm	J_a Amp.	G Sek.
3.10^{-8}	140	54,5	$4{,}02.10^{-3}$	92
4.10^{-8}	140	54,5	3,95	92
8.10^{-8}	140	54,5	4,03	93,5
1.10^{-7}	140	54,5	4,16	95,5
3.10^{-7}	140	54,5	4,00	92
1.10^{-6}	140	54,5	3,90	93
3.10^{-6}	140	54,5	4,10	96
1.10^{-5}	140	54,5	3,95	93,5
5.10^{-5}	140	54,5	4,1	94
5.10^{-8}	125	60	$3{,}7\ .10^{-3}$	81
8.10^{-8}	125	60	3,63	84,5
1.10^{-7}	125	60	3,76	84,5
$5{,}5.10^{-7}$	125	60	3,58	81,5
$3{,}5.10^{-6}$	125	60	3,63	85
1.10^{-5}	125	60	3,55	82

kurve zu erhalten und so die Intensität der Schwingungen zu verfolgen. Deshalb wurde folgende Beobachtungsreihe vorgenommen, um die Abhängigkeit der Intensität der Schwingungen vom Drucke zu untersuchen. Die Anoden- und die Gitterspannung, der Heizstrom und die Länge der Anoden- und Gitterdrähte wurden konstant gehalten. Die verschiebbare Brücke des Lecherschen Systems wurde an einer bestimmten Stelle, die einem Punkte der Resonanzkurve entsprach, festgehalten, und es wurde der Druck in der Röhre verändert und der Anodenstrom J_a sowie der Ausschlag des mit dem der verschiebbaren Brücke parallel ge-

schalteten Thermoelements G abgelesen. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind in der Tabelle 4 und in den Kurven der Fig. 7 wiedergegeben.

Die zwei untersten Kurven zeigen die Abhängigkeit des Anodenstromes, der ja für die Schwingungen charakteristisch ist, von dem Drucke bei $E_g = 140$ und $E_g = 125$ Volt. Die übrigen (oberen) Kurven zeigen die Abhängigkeit des Galvanometerausschlages G in einem festen Punkte der Resonanzkurve vom Druck. Wie aus Tabelle 4 und Fig. 7 ersichtlich, ändert sich die Schwingungsintensität in dem Druckbereiche von $3 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg nicht, da die Schwankungen der einzelnen Meßresultate 5 Proz. in diesem Gebiete nicht übersteigen. Die Messungen

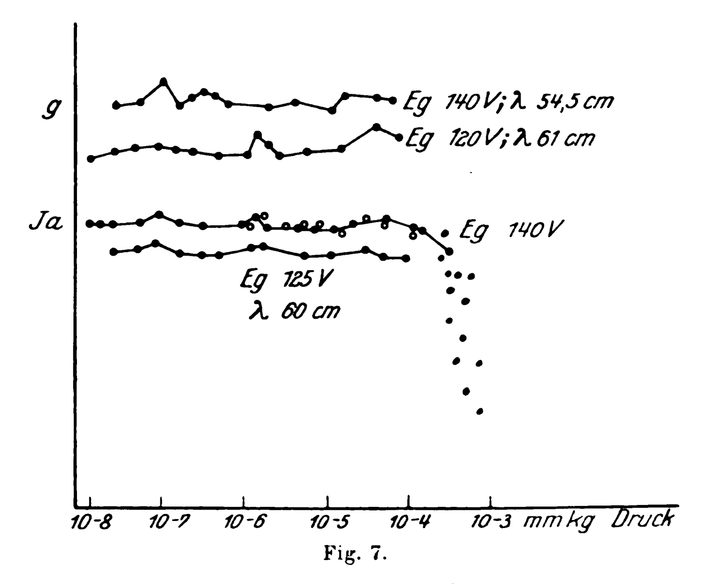


Fig. 7.

wurden nur bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ systematisch durchgeführt. Bei höheren Drucken leuchteten die Röhren schon bei einer Gitterspannung von 130 Volt auf, was auf das Eintreten starker Ionisation hinwies, bei welcher der Durchmesser der Glühfäden durch starkes Ionenbombardement verringert und wodurch auch die Messungen bei ihrer Wiederholung beeinflußt werden könnten. Die genaue Druckmessung wurde auch bei Drucken höher als $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg erschwert, da der Zusammenhang zwischen Druck und Ionenstrom in der als Manometer dienenden Röhre aufhörte, ein linearer zu sein. Die einzelnen Punkte, die in höheren Druckbereichen aufgenommen wurden und in Fig. 7 eingezeichnet sind, zeigen aber, daß die Intensität der Schwingungen im Bereiche $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg bis $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg sinkt. Dies Resultat ergibt

die Mehrzahl der Beobachtungen des Anodenstromes sowie der Galvanometerablenkung.

Die ersten Messungen wurden mit Einschalten einer Kohlensäureschnee-Äthermischung zwecks Beseitigung der Hg-Dämpfe vorgenommen (Punkte ○ der Fig. 7). Wegen der langsamen und ungenügenden Kondensation der Hg-Dämpfe (bei der verhältnismäßig großen Entfernung von den Röhren zu dem Kühlgefäß) wurde die Kohlensäureschnee-Äthermischung durch flüssige Luft ersetzt. Während der langsamen Kondensation der Hg-Dämpfe durch die Kohlensäureschneeäthermischung wurden Beobachtungsreihen ausgeführt, welche zeigten, daß die Schwingungen beim Kühlen in einem bestimmten Zeitmomente einsetzten und beim Erwärmen des Kühlgefäßes in einem bestimmten Augenblicke verschwanden. Zahlenangaben können aber nicht gemacht werden, da der Druck der Hg-Dämpfe bei dieser Gelegenheit nicht genau gemessen werden konnte.

Zusammenfassend können wir sagen, daß in der benutzten Schaltung der Druck in einem Bereiche von $1 \cdot 10^{-4}$ mm bis $3 \cdot 10^{-8}$ mm Hg bei den angewendeten hohen Gitterspannungen (über 100 Volt) keinen Einfluß auf die Intensität und die Wellenlänge der Schwingungen ausübt, daß die Ursache der Schwingungen also den Elektronen und nicht den Restgasionen in diesem Falle zuzuschreiben ist. Im Druckbereiche $3 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg fällt jedoch die Schwingungsintensität beträchtlich, so daß bei $1 \cdot 10^{-3}$ die Schwingungen zu verschwinden scheinen. In diesem Druckbereiche scheinen also die Ionen den ganzen Prozeß zu beeinflussen.

Diese Arbeit wurde in der vakuumtechnischen Abteilung des Staatlichen Elektrotechnischen Prüfungsinstituts auf Anregung und unter unmittelbarer Leitung von Herrn Prof. Dr. W. I. Romanoff ausgeführt. Dementsprechend erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. W. I. Romannoff meinen tiefen Dank auszusprechen.

Moskau, im März 1925.

Bemerkung über die Form der Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen.

[Zweite Mitteilung [1]).]

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 20. Oktober 1925.)

Die systematische Diskussion, die in der ersten Mitteilung über die Form der sogenannten Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen gegeben war, wird hier erweitert auch für den Fall, daß einige Koordinaten zyklisch sind. Es zeigt sich dabei, daß die in der ersten Mitteilung ausgeführten Schlüsse auch in diesem Fall erhalten bleiben, aber nur für nichtzyklische Koordinaten.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung führte der Verfasser dieser Mitteilung eine Diskussion über die Form der Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen aus, aber nur für den Fall der Separation der Variablen und wenn keine Variable zyklisch ist. Es bleibt also noch übrig, denjenigen Fall zu betrachten, wo bei der Beschreibung der Bewegung auch zyklische Variablen vorkommen. Das zu erörtern, ist der Zweck dieser Abhandlung. Wir setzen also wie in I die Separation der Zeit und der Variablen voraus, den Fall nämlich, daß die Hamiltonsche Wirkungsfunktion

$$S = -Ht + \sum_{i=1}^{k} W_i(q_i, \alpha_i;\ \alpha_{k+1}, \dots \alpha_n) + \sum_{r=k+1}^{n} \alpha_r q_r \tag{1}$$

lautet. Hier bedeutet H die Energie des Systems (die sich allerdings mit der Zeit nicht ändert), t die Zeit, q_i ($i = 1, 2, \dots k$) nichtzyklische Koordinaten, q_r ($r = k+1, \dots n$) zyklische Koordinaten des Systems; α_i und α_r sind die Konstanten, nach welchen man die Wirkungsfunktion partiell differenzieren muß, damit man zu den Jacobischen Integralen der Bewegungen kommt.

Wir setzen weiter voraus, daß zwischen den zu den nichtzyklischen Koordinaten gehörigen Konstanten α_i ($i = 1, 2, \dots k$) und der Konstante H die Beziehung

$$H = \sum_{i=1}^{k} H_i\ (\alpha_i) \tag{2}$$

[1]) Die erste Mitteilung ist in der ZS. f. Phys. **34**, 27—31, 1925, abgedruckt. Wir werden sie in dieser zweiten Mitteilung weiter kurz mit I bezeichnen.

besteht [$H_i\ (\alpha_i)$ hat dieselbe Bedeutung, wie in I]; hier wird die Zahl der Konstanten α_i ($i = 1, 2, \ldots k$) wie in I gleich der Zahl der nichtzyklischen Koordinaten q_i angenommen [1]).

Jetzt gehen wir zu der Frage über, inwiefern die Schlüsse, die in I angeführt sind, auch im jetzigen Falle erhalten bleiben.

A. Wenn man (1) partiell nach α_i ($i = 1, 2, \ldots k$) und dann nach α_r ($r = k+1, \ldots n$) differenziert, so erhält man in Beziehung auf die Gleichung (2) als Jacobische Integrale der Bewegungen

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_i(q_i,\ \alpha_i;\ \alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n) = \frac{d H_i}{d \alpha_i} t + \beta_i \quad (i = 1, 2, \ldots k), \qquad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_r} \sum_{i=1}^{k} W_i(q_i,\ \alpha_i;\ \alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n) + q_r = \beta_r \quad (r = k+1, \ldots n), \qquad (4)$$

wo β_i und β_r willkürliche Konstanten bedeuten. Daraus ist zu erkennen, daß der in I unter A enthaltene Schluß auch jetzt erhalten bleibt, doch nur für nichtzyklische Koordinaten. D. h. das Jacobische Verfahren kann man im Falle der Separation der Zeit und der Variablen immer so führen, daß man als Lösungen einzelne nichtzyklische Koordinaten q_i ($i = 1, 2, \ldots k$) als Funktionen der Zeit erhält. Gewiß ist dies aber ungültig, wenn man die Hamiltonsche Wirkungsfunktion partiell nach den Impulsmomenten α_r der zyklischen Koordinaten differenziert. In diesem letzten Falle erhält man nach (4) die Beziehung zwischen den einzelnen zyklischen Koordinaten mit anderen nichtzyklischen Koordinaten.

B. Man kann sich leicht überzeugen, daß auch die in I unter B und C angeführten Schlüsse erhalten bleiben, solange die partiellen Differentiationen nur nach α_i ($i = 1, 2, \ldots k$) oder nach H ausgeführt sind.

Analog kann man zeigen, daß auch die Gleichung (22) in I

$$\frac{\partial W_i}{\partial \alpha_i} \cdot \frac{d H_j}{d \alpha_j} - \frac{\partial W_j}{\partial \alpha_j} \cdot \frac{d H_i}{d \alpha_i} = \gamma_{ij} \quad (i, j = 1, 2, \ldots k;\ i \neq j), \qquad (5)$$

wo γ_{ij} willkürliche Konstanten bedeuten, für nichtzyklische Koordinaten erhalten bleibt. Von dieser Tatsache kann man sich leicht überzeugen, wenn man aus zwei für i und j aufgeschriebenen Gleichungen (3) t eliminiert.

[1]) D. h. statt n unabhängige Konstanten H, $\alpha_2 \ldots \alpha_k$; $\alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n$ führt man in die Rechnung $n+1$ Konstanten H, α_1, α_2, $\ldots \alpha_k$; $\alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n$ ein, von denen $k+1$ Konstanten H, α_1, α_2, $\ldots \alpha_k$ voneinander abhängig, nämlich an die Beziehung (2) gebunden sind.



oder aber, wenn man die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung, die jetzt

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(q_1, \ldots q_k; \frac{\partial W_1}{\partial q_1}, \ldots \frac{\partial W_k}{\partial q_k}; \alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n\right) = 0 \qquad (6)$$

lautet, nach α_i bzw. nach α_j $(i, j = 1, 2, \ldots k;\ i \neq j)$ differenziert. Im letzteren Falle erhält man die Gleichungen, welche nach der allgemeinen Form identisch mit den Gleichungen (25) und (26) in I sind. Hieraus wäre jetzt durch ein zu I analoges Verfahren leicht zu zeigen, daß die Ableitung der Gleichung (5) nach der Zeit identisch erfüllt ist.

Zusammenfassung. Wir sind also zu dem Resultat gekommen, daß alle Schlüsse, welche in I für den Fall nichtzyklischer Koordinaten gelten, selbst dann gültig bleiben, wenn in der Rechnung auch zyklische Koordinaten vorkommen, jedoch nur, insofern diese Schlüsse sich auf nichtzyklische Koordinaten beziehen.

Zagreb, Oktober 1925.

Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff und Helium.

Von **Richard Conrad** in Freiburg i. Br.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1925.)

Es wird gezeigt, daß die Absorption der Kanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff und Helium unterhalb eines Druckes von 0,05 mm Hg und für Geschwindigkeiten von der Größenordnung $2 . 10^8$ cm/sec überwiegend durch Streuung verursacht wird. Auf Grund der elementaren Streuungsformeln wird ein Näherungsverfahren angegeben zur Berücksichtigung des endlichen Öffnungswinkels des Kanalstrahlbündels. Es wird experimentell festgestellt, daß der Streuungsexponent für H-Kanalstrahlen in H_2 und He direkt proportional dem Druck und umgekehrt proportional der 4. Potenz der Strahlgeschwindigkeit unterhalb eines Druckes von $20 . 10^{-3}$ mm Hg zunimmt.

§ 1. Einleitung. Absorption bei Kanal- und α-Strahlen. Positive Kanalstrahlen müssen sich beim Durchgang durch Gase prinzipiell ähnlich verhalten wie α-Strahlen, da beide Strahlungen aus rasch bewegten Massenteilchen mit positiver Ladung bestehen. Eine Theorie, die das Verhalten der α-Strahlen beim Durchgang durch Gase erklärt, muß sich auch auf Kanalstrahlen anwenden lassen und muß die Abweichungen in deren Verhalten von dem der α-Strahlen auf Grund der Verschiedenheit der Ladung, Masse und Geschwindigkeit erklären. Solche Abweichungen sind vor allem in den Erscheinungen der Absorption festgestellt worden.

Absorption ist — entsprechend der von P. Lenard[1]) für Kathodenstrahlen gegebenen Definition — die Schwächung der Strahlenenergie auf ihrer geraden[2]) Bahn von der Strahlquelle an gerechnet. Da die gemessene Gesamtenergie des Strahls gleich ist der Summe der Energien der einzelnen Strahlteilchen ($= \Sigma \frac{1}{2} m v^2$), so wird die Schwächung der Gesamtenergie, von einer Massenänderung abgesehen, verursacht durch Änderung von Größe und Richtung der Geschwindigkeit der einzelnen Massenteilchen. Hierbei kommen folgende drei Fälle in Frage:

1. Völlige Bremsung eines Teilchens. (An Kathodenstrahlen von P. Lenard festgestellt.)

2. Änderung der Größe der Geschwindigkeit. Die Richtungsänderung ist dabei so klein, daß das Teilchen noch im Gesamtstrahl ver-

[1]) P. Lenard, Wied. Ann. **56**, 256, 1895.

[2]) Der Begriff „gerade" darf hier nicht mathematisch aufgefaßt werden, es muß vielmehr ein Zylinder oder Kegel von bestimmtem Querschnitt bzw. Öffnungswinkel gegeben werden, innerhalb dessen der Strahl bleiben soll.

bleibt. [Von W. H. Bragg[1]) an α-Strahlen und von E. Leithäuser[2]) an Kathodenstrahlen entdeckt.]

3. Änderung der Richtung der Geschwindigkeit, so daß das Teilchen aus dem Gesamtstrahl ausscheidet: „Streuung". [Bei α-Strahlen von E. Rutherford[3]) und H. Geiger[4]), bei Kanalstrahlen von J. Koenigsberger[5]), J. Kutschewski[5]) und K. Glimme[6]) gemessen.]

Der erste Fall der völligen Bremsung tritt nur bei direkter Inzidenz eines Strahlteilchens auf einen ruhenden Kern ein. Die Wahrscheinlichkeit für dies Ereignis ist jedoch so verschwindend gering, daß wir von dem Fall der völligen Bremsung ganz absehen können.

Für den zweiten Fall der Absorption durch Geschwindigkeitsverlust hat N. Bohr[7]) eine Theorie aufgestellt für α-Strahlen, die an gebundenen Elektronen vorbeigehen. Er nimmt an, daß die Schwingungszahl n der gebundenen Elektronen in den Gasmolekülen, an welche die Strahlen Energie abgeben, klein sei gegenüber der „Schwingungszahl" $\frac{v}{\varDelta}$ der Strahlteilchen, für die er $\frac{v^3 \cdot M_1 \cdot M_2}{E_1 \cdot E_2 (M_1 + M_2)}$ ansetzt. Dieser Fall, daß nämlich n klein ist gegenüber $\frac{v}{\varDelta}$, steht in der Mitte zwischen den beiden extremen Fällen des Vorbeigangs an freien Elektronen [C. G. Darwin[8])], wobei der maximale, und am Atomkern oder fest an diesen gebundenen Elektronen, wobei der minimale Geschwindigkeitsverlust eintritt. Bei Kanalstrahlen ist v jedoch zu klein, als daß $\frac{v}{\varDelta}$ groß gegenüber n würde. Daher liegt der wahre Wert bei Kanalstrahlen zwischen dem erwähnten minimalen Verlust und dem Wert, den die Theorie von Bohr ergibt. Dieser Wert beträgt z. B. auf einem Wege von 16 cm in Wasserstoff vom Druck $s = 5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg für H-Kanalstrahlen: $\varDelta v = 6{,}5 \cdot 10^5$ oder 0,26 Proz. für $v = 2{,}5 \cdot 10^8$ cm/sec.

---

1) W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. London **85**, 349, 1911.
2) G. E. Leithäuser, Berl. Sitzungsber. 1902, S. 267.
3) E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669, 1911.
4) H. Geiger, Nature **86**, 201, 1911.
5) J. Koenigsberger und J. Kutschewski, Ann. d. Phys. **37**, 171, 1912.
6) J. Koenigsberger und K. Glimme, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. 1916, Abh. 13.
7) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913.
8) C. G. Darwin, Phil. Mag. **23**, 901, 1912.

Der minimale Verlust durch Zusammenstoß mit dem Atomkern oder fest an diesen gebundenen Elektronen läßt sich nach der von E. Rutherford[1]) gegebenen Formel berechnen:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{\cos\psi}{q+1} + \frac{1}{q+1}\sqrt{q^2 - \sin^2\psi},$$

wobei $q = \frac{M_1}{M_2} = \frac{\text{Masse des Strahlteilchens}}{\text{Masse des gestoßenen Atoms}}$.

Für H-Kanalstrahlen in Wasserstoff wird demnach

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = 1 - \cos\psi.$$

Da jedoch bei dem Geschwindigkeitsverlust auf gerader Bahn in dem oben definierten Sinne die Winkel sehr klein bleiben müssen, so ist $\cos\psi$ kaum von 1 verschieden, der Geschwindigkeitsverlust bleibt auch bei einer großen Zahl von Zusammenstößen minimal. Zusammenstöße mit freien Elektronen kommen für einen Geschwindigkeitsverlust nicht in Betracht, da die Zahl der freien Elektronen nach Untersuchungen von J. Koenigsberger[2]) gegenüber der Zahl der Moleküle verschwindend klein ist. Eine weitere Geschwindigkeitsverminderung wird durch die Ionisationsarbeit bedingt. Es läßt sich jedoch zeigen, daß eine Energieabgabe von der Größe, wie sie bei der Ionisation auftritt, gegenüber der kinetischen Energie des Teilchens völlig verschwindet und jedenfalls kleiner als 0,5 Proz. ist.

Der dritte Fall der Absorption durch Streuung ist bei Kanalstrahlen die überwiegende Ursache der Absorption. Dieser Fall ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Da der Streuungskoeffizient, wie in § 3 gezeigt wird, der 4. Potenz der Geschwindigkeit umgekehrt proportional ist, muß die Streuung bei den Kanalstrahlen, deren Geschwindigkeit im Mittel nur den 10. Teil der α-Strahlgeschwindigkeit beträgt, viel stärker ins Gewicht fallen, als bei den α-Strahlen. Dies wird durch experimentelle Ergebnisse bestätigt.

Nach E. Rutherford und P. Nuttall[3]) ist bei α-Strahlen der Energieverlust $\frac{dE}{E}$, der durch Geschwindigkeitsverminderung verursacht

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669, 1911.

[2]) J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **4**, 284, 1921.

[3]) E. Rutherford und P. Nuttall, Phil. Mag. **26**, 702, 1913. Solange der Druck kleiner ist als 9 cm Hg, gilt nach den Versuchen dieser Autoren für den gesamten Energieverlust Proportionalität mit dem Druck. Da $\frac{dv}{v}$ bei α-Strahlen

wurde, für den Druck $s = 0{,}92$ cm Hg auf einem Wege von 16 cm (umgerechnet von 14,5 cm) gleich 0,020, wobei $v = 2{,}06 \cdot 10^9$ cm/sec. Der gleichzeitige Streuungsverlust für ein Bündel von 0,4 mm Radius [1]) auf 16 cm Weglänge beträgt 0,17. Für den Wasserstoffatomstrahl in Sauerstoff ist beim Druck $s = 5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg die experimentell ermittelte Geschwindigkeitsverminderung [2]) $\frac{dv}{v} < 0{,}005$, also $\frac{dE}{E} < 0{,}010$ (v entspricht 38000 Volt, ist also $= 2{,}26 \cdot 10^8$ cm/sec). Dagegen beträgt der Gesamtenergieverlust der Strahlung, hauptsächlich verursacht durch Streuung, im geraden Bündel vom gleichen Durchmesser und auf derselben Wegstrecke wie bei E. Rutherford und P. Nuttall etwa 0,47 [berechnet nach Messungen von K. Glimme [3])]. Es verhält sich also der mittlere Energieverlust durch Streuung zu dem durch Geschwindigkeitsabnahme bei H-Kanalstrahlen unter den obigen Bedingungen mindestens wie 47 : 1. Bei den α-Strahlen des Radium dagegen ist dieses Verhältnis unter den gleichen Bedingungen nur 8,5 : 1.

In der vorliegenden Arbeit wird die Streuung von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff und Helium untersucht.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist in der Fig. 1 dargestellt. Die im Entladungsraum E erzeugten Kanalstrahlen wurden, nachdem sie den Raum T mit den ablenkenden Feldern passiert hatten, im Beobachtungsraum B untersucht. Die Aluminiumkathode K_1 wurde getragen von einer Glasplatte, die auf ein starkwandiges Messingrohr Me aufgekittet war. Vor der Kathode befand sich eine Aluminiumscheibe Al mit einer Öffnung von 1 cm Durchmesser. Sie verhinderte das Auftreffen der elektrischen Entladung auf die Ramsaykitte der Glasplatte. In die zentrale Durchbohrung der Kathode war die Stahlkapillare C von 0,42 mm Radius und 4 cm Länge luftdicht eingekittet, so daß zwischen Entladungs- und Beobachtungsraum bei Verwendung einer rotierenden Gaedeschen Quecksilberluftpumpe ein genügender Druckunterschied (bis zu 0,034 mm Hg) dauernd aufrechterhalten werden konnte. Die ganze Entladungsröhre konnte in der Ebene der Kathode gegen die Öffnung der Kapillare verschoben werden, so daß es möglich war, kleine Ver-

---

mit s proportional ist, so gilt dies auch für den Streuungsverlust. Hieraus folgt aber die Konstanz des Verhältnisses $\frac{dE}{E} : \frac{dv}{v}$ bei verschiedenen Drucken.

1) Die Umrechnung vom rechteckigen auf den kreisförmigen Querschnitt wurde nach Chr. v. Kühne, Diss. Freiburg i. Br. 1915, ausgeführt.

2) Nach den Angaben von J. Koenigsberger und J. Kutschewski, l. c.

3) J. Koenigsberger und K. Glimme, l. c.

lagerungen des Kanalstrahls durch entgegengesetzte Verschiebung der Entladungsröhre auszugleichen. In dem Messingrohr *Me* lagen elektrisches und magnetisches Feld. Sie sind in der Fig. 1 um 90° gedreht zu denken, so daß die Kraftlinien beider Felder auf der Zeichnungsebene senkrecht stehen. Das magnetische Feld war nach der Seite des Entladungsraums durch zwei Eisenplatten (nicht eingezeichnet) abgeschirmt. Durch den drehbaren Schirm S konnten die Kanalstrahlen ganz abgeblendet werden. Die aus der Kapillare C austretenden Kanalstrahlen passierten das elektrische und magnetische Feld und fielen auf den den Beobachtungsraum abschließenden Schirm S_1, der mit Willemit bestreut war. Die Durchbohrung B_1 von 0,115 cm Radius gestattete, ein elektrisch und magnetisch

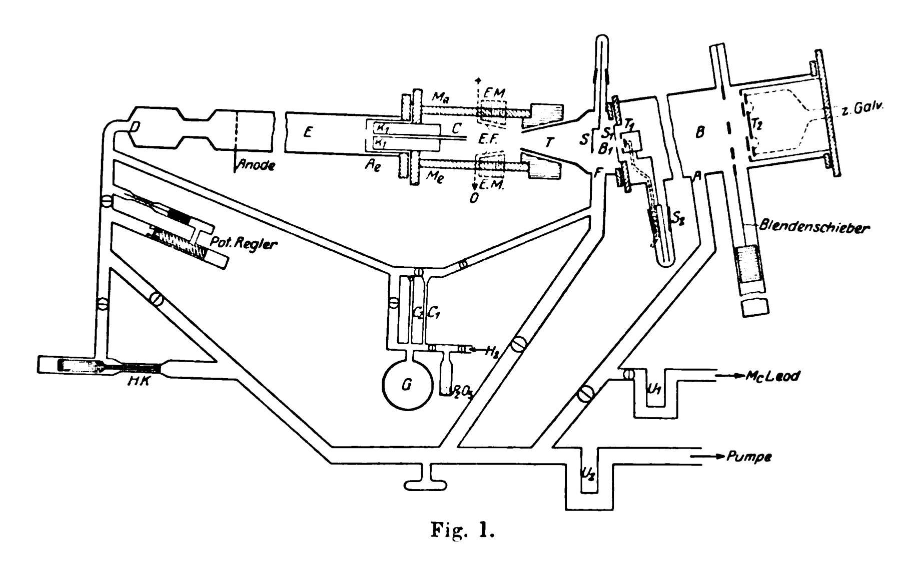


Fig. 1.

ausgesondertes Bündel genügend homogener Strahlen in den Beobachtungsraum eintreten zu lassen. Der Raum B war gegen den Raum T verschiebbar und unter etwa 15° geneigt. Beobachtungsraum und ablenkende Felder wurden so einjustiert, daß das in die Öffnung B_1 eintretende Bündel axial im Beobachtungsraum verlief; es wurde stets der Kopf der H-Atomparabel ausgeblendet, der den schnellen, positiv geladenen H-Atomen entspricht. Dicht hinter der Blende B_1 (in 0,5 cm Abstand) befand sich das vordere Thermoelement T_1 in einem Kupfergehäuse. Seine freie Fläche hatte einen etwas größeren Radius (0,15 cm) als die Blende B_1. Das Thermoelement konnte mittels eines Schliffes S_2 aus dem Strahlenweg herausgedreht werden. Am Ende des Beobachtungs-

raumes (in 17 cm Abstand von B_1) war das zweite Thermoelement T_2 [1]) so justiert, daß die Achse des Strahlkegels genau auf die Mitte seiner Auffangefläche fiel, die einen Radius von 0,8 cm hatte. In 1 cm Abstand vor der Öffnung des Thermoelements befanden sich verschiedene Blenden, in Gestalt von kreisförmigen Ausschnitten eines versilberten [2]) Messingbleches. Dieses war auf eine Messingstange aufgeschraubt, die in seitliche Ansätze des Beobachtungsraumes hineinragte und an ihren Enden zwei genau in die Ansätze passende Eisenklötze *Fe* (nur der eine gezeichnet) trug. Mit Hilfe eines Handmagneten konnten diese Eisenklötze verschoben und damit jeweils die gewünschte Blende vor die Öffnung des Thermoelements gebracht werden. Blende 1 hatte den Radius 0,645 cm; Blende 2: 0,31 cm und Blende 3 hatte genau den Radius des Bündelquerschnitts (vgl. § 5): 0,266 cm. Die Gehäuse beider Thermoelemente, sowie sämtliche Blenden und Schirme waren geerdet.

Es wurde mit der Durchströmungsmethode nach dem Vorgange von W. Wien gearbeitet. Aus dem Gasbehälter *G* strömte das betreffende Gas, H_2 oder He, durch zwei Kapillaren C_1 und C_2 aus, trat bei *D* und *F* in die Räume *E* und *T*, strömte durch den Beobachtungsraum und wurde bei *A* am Ende des Beobachtungsraumes wieder abgepumpt. Um im Beobachtungsraume den gewünschten Druck zu erhalten, mußte vor jedem Versuch in *G* ein bestimmter, empirisch festgestellter Druck hergestellt werden. Der Behälter *G* war so groß gewählt, daß der Gasdruck auch bei Verwendung von H_2 für die Dauer einer Meßreihe genügend konstant blieb. Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure hergestellt und über P_2O_5 getrocknet. Das Helium wurde in entgegenkommender Weise vom „Bureau of Mines, Departement of Interior, Washington U. S. A.“ in Bomben zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Mit einem Mc Leod-Manometer konnte der Druck in *B* und *E* unabhängig voneinander gemessen werden. Wasserdampf wurde durch P_2O_5 beseitigt, der Druck der Fett- und Hg-Dämpfe durch Kühlung mit flüssiger Luft oder CO_2 in Äther niedrig gehalten. Es ergab sich bei den Versuchen kein Unterschied in der Wirkung der beiden Kühlungsarten (vgl. Tab. 1 bis 4 des § 7b). Viel wesentlicher für die Reinheit der Gasfüllung im Beobachtungsraum war, daß die Apparatur mindestens 3 bis 4 Tage evakuiert gestanden hatte, und daß durch kräftige Durchströmung mit dem zu verwendenden Gase vor jedem Versuche die

1) Seine genaue Beschreibung folgt unten.

2) Das Blech war auf der Rückseite versilbert, um Ausstrahlung nach dem Thermoelement zu verhindern.

Fettdämpfe weggespült waren. Bei sehr niederen Drucken ($1,5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) konnte nur gearbeitet werden, wenn die Apparatur 3 bis 4 Wochen lang dauernd gut evakuiert gewesen war.

Als Entladungsröhren wurden zylindrische Röhren aus gewöhnlichem Geräteglas von 27 cm Länge (Anode — Kathode) und 3,5 cm Radius verwandt. Eine neue Entladungsröhre wurde erst unter dauerndem Abpumpen und bei guter Kühlung mit einem kräftigen Klingelfuss-Induktorium gehärtet, bis die Anode (aus Aluminium) nur noch so viel Gas abgab, daß bei Verwendung einer Wehrsen-Influenzmaschine die Hg-Pumpe das Entladungspotential gerade auf einer gewünschten Höhe konstant halten konnte. Die Röhre wurde dann im Verlaufe der Versuche immer härter. Das Potential wurde während eines Versuches konstant gehalten durch entsprechende Regulierung des Pumpweges mit Hilfe der verstellbaren Hohlzylinderkapillare[1] *HK*. Zeitweise wurde auch der von A. Rüttenauer[2]) angegebene automatische Potentialregler benutzt, der beim Steigen des Potentials mit Hilfe eines starken Elektromagnets ein Eisenstück in den Pumpweg zog und es beim Fallen des Potentials wieder entfernte (vgl. die Fig. 6). Der Elektromagnet störte jedoch, wenn er gerade im Verlauf einer Messung betätigt wurde, das Galvanometer, so daß, wenn möglich, ohne Potentialregler gearbeitet wurde. Als Stromquelle stand eine Mercedes-Influenzmaschine von Wehrsen zur Verfügung mit einer feststehenden und zwei rotierenden Scheiben. Die maximale Stromstärke im Entladungsraum betrug $1,5 \cdot 10^{-4}$ Amp. Die Hauptschwierigkeit der Messung lag in der geringen Intensität der noch überdies zum Teil ausgeblendeten Strahlung des H-Atoms. Da keine stärkere Stromquelle zur Verfügung stand, war ein möglichst hoher Gehalt an H-Atomen, deren Streuung ja untersucht werden sollte, im Kanalstrahl erwünscht. Nach den Erfahrungen, die im hiesigen Institut gemacht worden sind (von J. Koenigsberger, J. Kutschewski, A. Rüttenauer und mir selbst), hängt der Prozentgehalt an H-Atomen im Kanalstrahlbündel vor allem vom Zustand der Glaswandung im Entladungsrohr ab. Dies steht in Übereinstimmung mit der Hypothese von P. Knipping[3] über „Pseudohochvakuum", der das Zustandekommen der Entladung der Anwesenheit von „Protonen", das sind positive Wasserstoffatome, zuschreibt, als deren Quelle er auch die Glaswand der Entladungsröhre findet. Der

[1]) Über die Theorie der Hohlzylinderkapillare vgl. A. Gallus, Diss. Freiburg i. Br. 1914, S. 12.

[2]) A. Rüttenauer, ZS. f. techn. Phys. **2**, 71, 1921.

[3]) P. Knipping, Naturwissensch. **11**, 756, 1923.

H-Atomgehalt ist am größten bei einer ganz neu hergestellten Röhre und nimmt nahezu exponentiell mit der Dauer der Benutzung ab. So war der maximale Ausschlag im Galvanometer bei einer neuen Röhre z. B. 6,75 cm; nach etwa 14 tägiger Benutzung war unter genau den gleichen Bedingungen der Ausschlag nur 0,65 cm und nach einer weiteren Woche noch rund 0,43 cm. Dabei entspricht das erhaltene Maximum natürlich dem Zustand der Röhre nach vorausgegangener Härtung mit dem Induktorium. Es ist auf keine Weise gelungen, eine verbrauchte Röhre wieder zu regenerieren, d. h. den Gehalt an H-Atomen künstlich wieder zu erhöhen. Ein Reinigen der Röhre mit Wasser, Flußsäure oder Natronlauge hatte in keinem Falle Erfolg. Ebensowenig das Einsetzen einer neuen Anode. Genaue quantitative Angaben sind nicht möglich, da eine jede Röhre, wenn sie neu angesetzt war, erst wieder gehärtet werden mußte, was die Zahlenangaben immer etwas verschleierte. Der Größenordnung nach wurde niemals die Wirkung einer neuen Röhre annähernd erreicht. Bestenfalls war die H-Strahlintensität auf das Doppelte gestiegen [1]), fiel aber viel rascher auf den alten Wert zurück, als bei einer neuen Röhre. Um brauchbare Intensitäten zu erhalten, wurde daher jedesmal eine neue Glasröhre angesetzt, sobald der H-Atomgehalt unter ein bestimmtes Maß gesunken war. Anode und Kathode blieben dieselben.

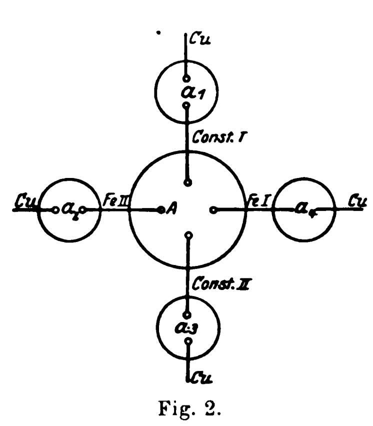


Fig. 2.

Zur Strommessung wurde ein Paschen-Galvanometer verwandt, dessen Normalempfindlichkeit durch Aufkleben von vier weiteren Magneten auf den Spiegel auf das Dreifache gesteigert werden konnte. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Paschen, seinerzeit in Tübingen, für seine freundliche Hilfe bei einer Reparatur des Galvanometers meinen Dank auszusprechen.

Das Thermoelement T_2 war folgendermaßen konstruiert: Auf ein kreisrundes Silberblech (A in der Fig. 2) von 0,9 cm Radius waren je zwei Eisen- und Konstantandrähte aufgelötet, die zu vier kleineren Silberblechen a_1, a_2, a_3, a_4 von 0,5 cm Radius führten. Diese waren kreisförmig in 1 cm Abstand um das mittlere Silberblech angeordnet, damit

[1]) Dies konnte schon durch einfaches Stehenlassen unter Atmosphärendruck erreicht werden.

sämtliche Lötstellen den gleichen Bedingungen bezüglich Gasdruck, Ausstrahlung, Wärmeleitung ausgesetzt waren. Das Ganze war in ein Gehäuse aus Messing eingebaut, welches an der Vorderseite die entsprechenden Öffnungen für die Silberbleche hatte. Von den kleineren Blechen führten Zuleitungen aus Kupfer zum Galvanometer. Als Auffangefläche für die Kanalstrahlen diente die mittlere große Fläche. Es war nun zunächst festzustellen, ob die Lötstellen des mittleren Bleches sich verschieden verhielten, sobald sie nicht alle gleichmäßig bestrahlt wurden. Ob z. B. die Lötstellen am Rande der Fläche geringeren Strom lieferten, wenn nur die Mitte der Fläche bestrahlt wurde. Als Strahlquelle wurde, da es bei dieser Untersuchung nur auf Relativwerte ankam, eine Osramlampe von 50 HK verwandt, die in 1 m Entfernung vom Thermoelement stand. Der Beobachtungsraum war zu diesem Zweck gesondert aufgestellt, vorn mit einer Glasplatte verschlossen und ausgepumpt. Die vier kleineren Silberbleche wurden abgeblendet. Da auf dem Blendenschieber außer den drei angeführten Blenden noch eine kleinere Lochblende (von 0,095 cm Radius) und außerdem vier Kernblenden angebracht waren, welche die Mitte der Thermosäulenfläche abzublenden gestatteten, so konnten die vier Lötstellen der mittleren Fläche paarweise bestrahlt und jedesmal die Stromstärken in den vier möglichen Drahtkombinationen verglichen werden. Es ergab sich kein Unterschied der verschiedenen Drahtkombinationen. So waren z. B. die gemessenen Ausschläge bei Verwendung der kleinsten Lochblende (4) für die verschiedenen Kombinationen in einem Falle: (1 — 2) : 6,4; (1 — 4) : 6,9; (2 — 3) : 6,8; (3 — 4) : 6,7. Bei Blende 2 entsprechend: 27,4; 26,7; 28,3; 27,1; die vier Lötstellen waren also gleichwertig. Für die Folge wurden daher stets Konstantan I und II einerseits und Fe I und II andererseits untereinander kurzgeschlossen.

Sodann mußte festgestellt werden, ob das Verhältnis der Ausschläge bei verschiedenen Blenden eine Druckabhängigkeit zeigte. Die Versuche ergaben eine Konstanz dieser Verhältnisse bei allen verwendeten Drucken. So waren die gemessenen Werte für das Verhältnis (1):(2) bei verschiedenen Drucken z. B.:

s	(1):(2)
0,0011	3,68
0,0024	3,70
0,0058	3,66
0,0086	3,63
0.185	3,66

Da das Auffangeblech aus Silber war, und auch die Blenden auf der Rückseite versilbert waren, so muß infolge der mehrfachen Reflexion der Wert bei einer kleineren Blende größer ausfallen, als der Größe der freigelassenen Fläche entspricht. So erklärt es sich, daß der gefundene Wert um 15 Proz. kleiner ist als das Verhältnis der Flächen der beiden Blenden. Bei Korpuskularstrahlung bleibt dieser Fehler jedoch unter 1 Proz., da durch die Versilberung die Ausstrahlung erheblich herabgesetzt ist [1]).

Das vordere Thermoelement T_2 bestand ebenfalls aus Eisen und Konstantan, und zwar hatte es nur eine Lötstelle auf einem Silberblech von 0,16 cm Radius. Es war in einem Kupfergehäuse eingeschlossen, das vor der Fläche des Silberblechs eine Öffnung von 0,15 cm Radius hatte. Das vordere Thermoelement wurde mit Hilfe der Kanalstrahlen selbst geeicht, wie weiter unten gezeigt wird.

Der Gang der Versuche war folgender. Es wurde nur des Nachts von $11^1/_2$ Uhr ab gemessen, da am Tage das Paschen-Galvanometer durch die Straßenbahnen gestört war. Nachdem am Tage die Apparatur ein bis zwei Stunden lang kräftig mit H_2 durchspült worden war (bei etwa 1 mm Druck), wurde sie auch nachts vor Beginn der Messung nochmals etwa $^1/_2$ Stunde lang bei dem gleichen hohen Druck durchgespült. Dann wurde der gewünschte Druck im Beobachtungsraum hergestellt, unter dauerndem Durchströmen konstant gehalten und die Entladung in Gang gesetzt. Sobald sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte, was unter Umständen eine halbe Stunde dauerte, konnte mit den Messungen begonnen werden. Elektrisches und magnetisches Feld wurden so eingestellt, daß der auf dem Schirm S_1 sichtbare Kopf der H-Atomparabel gerade in die Blendenöffnung fiel. Die Ausschläge wurden gemessen, indem durch Drehen des Schirmes S jedesmal der Weg für die Kanalstrahlen freigegeben wurde. Es wurde mit Hilfe eines Metronoms zeitlich beobachtet und ein Wandern des Nullpunktes eliminiert. Die einzelnen Beobachtungen wurden stets mehrfach ausgeführt und nachher gemittelt (vgl. das Beispiel am Schluß dieses Paragraphen). Es wurden nun die Ausschläge bei Benutzung verschiedener Blenden und beim vorderen Thermoelement festgestellt, und zwar wurde in der Regel mit Blende 1 (der größten) begonnen, dann folgte Blende 2, dann 3 und schließlich das vordere Thermoelement T_1. Zwischen den einzelnen Blenden wurde immer wieder mit Blende 1 beobachtet, um eine

[1]) Vgl. A. Rüttenauer, Thermoelement für Materienstrahlung, ZS. f. Phys. 5, 341, 1921.



Kontrolle für die Konstanz des Strahls zu haben. Es wurden nur die Messungen verwertet, bei denen mit Blende 1 stets der gleiche Ausschlag wiedererhalten wurde. In der Hauptsache wurde bei vier verschiedenen Potentialen und bei Drucken von 0,0015 bis 0,017 mm Hg gearbeitet. Das Potential wurde mit Hilfe einer parallel geschalteten Funkenstrecke gemessen. Als Beispiel diene folgende Messung: Potential 8 mm, $s = 0{,}012$ mm Hg; Ausschläge: Bl. 1 : 0,27; 0,26; T_1 : 0,41; 0,38; 0,40; Bl. 1: 0,28; Bl. 3: 0,17; 0,20; 0,19; Bl. 1: 0,26; 0,29. Die Mittelwerte sind demnach: Bl. 1: 0,272; T_1: 0,397; Bl. 3: 0,187.

§ 3. Elementare Theorie der Ablenkung eines Strahlteilchens. Für Elektronen hat E. Warburg[1]) 1904 bei Annahme eines beliebigen Kraftgesetzes die Abstoßung eines Strahlteilchens durch einen Atomkern berechnet und für eine Schicht summiert. Die so gewonnenen Formeln sind jedoch für unseren Zweck nicht verwendbar, weil die Variablen explizite ausgedrückt werden müssen. E. Rutherford[2]) hat 1911 das Problem der einmaligen Streuung eines Strahlteiles an einem im Molekülverband eines festen Körpers starr gebundenen Kern um einen beliebig großen Winkel gelöst, und hat die Zahl der in einer dünnen Schicht gestreuten α-Teilchen und aus Versuchen von H. Geiger[3]) die Kernladung berechnet. C. G. Darwin[4]) hat 1912 die mittlere Streuung durch Kern und freie Elektronen in dünner Schicht entwickelt und seine Theorie später[5]) unter Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes erweitert. Die Erweiterung der Rutherfordschen und der ursprünglichen Darwinschen Theorie für die Streuung durch Gasmoleküle in beliebig dicker Schicht hat 1915 Chr. v. Kühne[6]) gegeben nebst einer Formel für die Streuungsabsorption, deren Logarithmus der dritten Potenz der Schichtdicke direkt und der vierten Potenz der Strahlgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist. Diese Formeln wurden 1916 von J. Koenigsberger[7]) zur Analyse der Atomstruktur erweitert mit Hilfe von Messungen von K. Glimme. Eine zusammenfassende Darstellung und kritische Würdigung aller Arbeiten, die sich mit dem Durchgang korpuskularer Strahlung durch Materie befassen, findet sich in dem Referat

---

1) E. Warburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 9, 1904.
2) E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669, 1911.
3) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. London **83**, 491, 1910, und **86**, 235, 1911.
4) C. G. Darwin, Phil. Mag. **23**, 901, 1912.
5) C. G. Darwin, Phil. Mag. **25**, 901, 1913, und **27**, 499, 1914.
6) Chr. v. Kühne, Diss. Freiburg i. Br. 1915.
7) J. Koenigsberger und K. Glimme, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. 1916, Abh. 13.

von R. Seeliger: „Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie und die Konstitution der Atome“ [1]). In der vorliegenden Arbeit muß, um die experimentellen Ergebnisse zu deuten, die Streuung für den Fall einer Kapillare, einer Blende und einer kreisförmigen Auffangefläche der Thermosäule berechnet werden (vgl. Versuchsanordnung § 2).

Es seien zunächst die grundlegenden Formeln und Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen gegeben, wie sie nach den angeführten neueren Arbeiten vorliegen. Dabei werden die folgenden Bezeichnungen und Symbole verwandt: Der Index „1“ gelte für das bewegte Strahlteilchen, „2“ für das ursprünglich ruhende Gasmolekül. E Ladung des Teiles, A Atom- bzw. Molekulargewicht, M Masse des Teiles in Gramm, M_0 Masse eines Wasserstoffatoms in Gramm, p Normale vom Zentrum des ursprünglich ruhenden auf die verlängerte unabgelenkte Bahn des Strahlteilchens, φ relativer Ablenkungswinkel, d. h. der Winkel, den Anfangs- und Endgeschwindigkeit des bewegten Teilchens miteinander bilden, bezogen auf das mit dem anfänglich ruhenden Molekül fest verbundene Koordinatensystem; v Anfangsgeschwindigkeit des Strahlteilchens; ferner bedeute:

$$\lambda = \frac{E_1 . E_2 (M_1 + M_2)}{M_1 . M_2}.$$

Wir führen ein kartesisches Koordinatensystem ein, das mit der ruhenden Apparatur fest verbunden ist, und dessen Anfangspunkt in dem noch genauer [2]) zu definierenden Strahlenausgangspunkt liegt; seine positive x-Achse habe die Richtung der unabgelenkten Geschwindigkeit des Strahlteilchens. Um relative Ablenkung und relative Geschwindigkeit des Strahlteilchens gegenüber dem gestoßenen Gasmolekül auszudrücken, denken wir uns ein mit dem anfänglich ruhenden Molekül fest verbundenes Koordinatensystem, dessen Achsen dem zuerst eingeführten parallel sind, und das bei der Bewegung des Gasmoleküls dem ursprünglichen System stets parallel bleiben soll. Dann gilt für den relativen Ablenkungswinkel (vgl. z. B. Warburg, l. c., S. 19):

$$\operatorname{tg} \varphi/2 = \frac{\lambda}{v^2 . p}; \quad \sin \varphi/2 = \frac{\frac{\lambda}{v^2 . p}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\lambda}{v^2 . p}\right)^2}}. \tag{1}$$

---

[1]) R. Seeliger, I. Teil, Jahrb. f. Rad. **16**, 19, 1920; W. Bothe, II. Teil, ebenda **20**, 46, 1923.

[2]) Vgl. unten § 5.



Die relativen Endgeschwindigkeiten werden erhalten als Differenzen der absoluten. Ferner gilt der Satz von der Erhaltung des Schwerpunktes. Schließlich erhalten wir für die Tangente des absoluten Ablenkungswinkels

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{2 \cdot A_2 \cdot \frac{\lambda}{v^2} \cdot p}{(A_1 + A_2)p^2 + (A_1 - A_2)\left(\frac{\lambda}{v^2}\right)^2}, \tag{2}$$

wobei $M_1 = M_0 \cdot A_1$ und $M_2 = M_0 \cdot A_2$. Das Lot p vom anfänglich ruhenden Molekül auf die Bahnrichtung des Strahlteilchens, der sogenannte Stoßparameter[1]), wird:

$$p = \frac{E_1 \cdot E_2}{A_1 \cdot M_0} \cdot \frac{1}{v^2 \operatorname{tg}\psi}\left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{A_2^2 - A_1^2}{A_2^2}\operatorname{tg}^2\psi}\right]. \tag{3}$$

§ 4. Zahl der abgelenkten Teile. Damit ein Strahlteilchen um einen Winkel $\geqq \psi$ abgelenkt werde, ist nach dem Vorigen notwendig, daß die geradlinige Verlängerung seiner Anfangsbahn im Abstande zwischen 0 und p an einem ablenkenden Zentrum vorbeigehe, wobei p die durch Gleichung (3) dargestellte Funktion von ψ ist. Jedes ablenkende Zentrum hat daher den dieser Ablenkung entsprechenden wirksamen Querschnitt $\pi \cdot p^2$. Sind N_2 ablenkende Zentren (z. B. Atomkerne) in 1 ccm vorhanden, so beträgt der gesamte wirksame Querschnitt auf einem Wege von 1 cm $\pi N_2 \cdot p^2$, wobei angenommen ist, daß die einzelnen Querschnitte sich nicht überdecken. Absorbiert ist ein Teilchen nach der Definition in § 1, sobald der Ablenkungswinkel ψ so groß ist, daß das Strahlteilchen aus dem Gesamtstrahl ausscheidet, dessen Öffnung[2]) durch die Größe der Auffangevorrichtung (Thermoelement) bestimmt ist. Es sei zunächst angenommen, daß die Zahl der anfänglich ruhenden Gasmoleküle so klein ist, daß mehrfache Zusammenstöße, die zusammen eine Absorption bewirken könnten, für ein Strahlteilchen wenig wahrscheinlich sind, daß also ein Strahlteilchen auf seinem Wege nur einmal abgelenkt wird. In Wahrheit erleidet natürlich ein Teilchen auf seinem verhältnismäßig langen Wege (27,5 cm) im Gas mannigfache mehr oder weniger große Ablenkungen. Der Energieverlust bei kleinen Ablenkungen, wobei das Teilchen im Gesamtstrahl verbleibt, ist, wie in der Einleitung gezeigt

[1]) C. G. Darwin (Phil. Mag. 27, 499, 1914) erwähnt noch die „apsidal distance“ $d = p \cdot \operatorname{tg}(\pi/4 - \varphi/4)$, verwendet aber bei den folgenden Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen nur den Stoßparameter p, wie dies auch im folgenden geschehen ist.

[2]) Die genaue Darstellung folgt in diesem Paragraphen weiter unten und in § 5.

wurde, verschwindend klein. Wir betrachten zunächst nur solche Ablenkungen, die das Teilchen aus dem Gesamtstrahl ausscheiden: sobald es einmal ausgeschieden ist, interessiert uns sein Schicksal nicht weiter. Der Fall, daß ein Teilchen erst durch mehrfache kleine Ablenkungen, die sich superponieren, ausgeschieden wird, kann erst später behandelt werden. Bedeutet Q_0 die Anzahl der Strahlteilchen, die während eines bestimmten Zeitintervalls in die streuende Schicht eintreten, und Q_1 die Zahl der nach einem Wege von 1 cm noch vorhandenen Teilchen, so ist die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen, gestreut zu werden, $= \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0}$, oder gleich dem Verhältnis des gesamten wirksamen Querschnittes aller in 1 ccm vorhandenen Ablenkungszentren zur Fläche von 1 cm^2. Daher ist mit Benutzung der Gleichung (3):

$$z = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{\pi \cdot p^2 \cdot N_2}{1^2} = \frac{c}{4} \cdot \frac{1}{\mathrm{tg}^2 \psi} \left[1 \pm \sqrt{1 + A' \mathrm{tg}^2 \psi}\right]^2, \tag{4}$$

wobei

$$c = \frac{\pi \cdot E_1^2 \cdot N_2 \cdot E_2^2 \cdot 4}{(A_1 \cdot M_0 v^2)^2} \tag{4a}$$

und $A' = \frac{A_2^2 - A_1^2}{A_2^2}$ gesetzt ist. Entwickelt man diesen Ausdruck für z nach Potenzen von A', einmal für das positive Zeichen vor dem Wurzelausdruck, das andere Mal für das negative Zeichen, so erhält man:

$$z_+ = \frac{c}{4}\left[\frac{4}{\mathrm{tg}^2 \psi} + 2A' - \frac{\mathrm{tg}^2 \psi}{4} \cdot A'^2 + \cdots\right]. \tag{5}$$

$$z_- = \frac{c}{4}\left[\qquad\qquad + \frac{\mathrm{tg}^2 \psi}{4} \cdot A'^2 + \cdots\right]. \tag{5b}$$

Für den Fall der H-Kanalstrahlen in H_2 oder He wird A' höchstens $= \frac{15}{16}$ und nie negativ. Eine erste Näherung ist dann:

$$z = c \cdot \frac{1}{\mathrm{tg}^2 \psi}. \tag{6}$$

Bleibt $\psi < 6^0$ oder $\mathrm{tg}\, \psi < 0{,}01$, so wird der Fehler dieser Näherung $< 0{,}5$ Proz. Eine zweite Näherung, die für $\psi < 31^0$ und $\mathrm{tg}\, \psi < 0{,}60$ auf 0,7 Proz. genau ist, lautet:

$$z = c\left[\frac{1}{\mathrm{tg}^2 \psi} + \frac{1}{2} A'\right]. \tag{7}$$

Der Wert von z aus (5b) beginnt erst beim dritten Glied der Reihe, daher genügt für die Näherungen (6) und (7): $z_- = 0$.

Während es sich nun bei α-Strahlen in der Regel darum handelt, die Streuung beim Durchgang durch eine im Verhältnis zum Gesamtweg

dünne Schicht fester Materie zu berechnen, und man den Grenzstreuungswinkel[1] ψ durch die ganze Schicht hindurch als konstant betrachten darf (vgl. z. B. Darwin, l. c.), muß für Streuung von Kanalstrahlen in Gasen auf einer längeren, bis nahe an die Thermosäule reichenden Wegstrecke $\operatorname{tg}\psi$ variabel genommen werden.

Die streuende Schicht reiche von $x = 0$ bis $x = d$. Der Radius der Auffangevorrichtung sei R und ihr Abstand vom Strahlenausgangspunkt b. Dann ist die Tangente des Grenzstreuungswinkels ψ für jeden Punkt der Bahn gegeben durch $\operatorname{tg}\psi = \frac{R}{b - x}$, sobald man ein lineares, d. h. unendlich schmales Bündel voraussetzt, das ursprünglich auf die Mitte der Auffangefläche gerichtet ist. Die Zahl der zwischen x und $x + dx$ um einen Winkel $> \psi$ abgelenkten Teile sei $-dQ$ und die Zahl der an der Stelle x vorhandenen Teile Q. Dann gilt $-dQ = Qz(x).dx$, wo der Streuungskoeffizient $z(x)$ obige Funktion (4) von $\operatorname{tg}\psi$ und somit eine $f(x)$ ist. Setzt man für z den Wert aus (6), so wird

$$-dQ = Q.c\left(\frac{b-x}{R}\right)^2 dx. \tag{8a}$$

Bezeichnen Q_0 und Q_d die Anzahl der Teilchen an den Stellen $x = 0$ und $x = d$, so ergibt die Integration zwischen den Grenzen $x = 0$ und $x = d$:

$$Q_d = Q_0 \cdot e^{-\frac{cd}{3R^2}[d^2 + 3b^2 - 3bd]} \tag{8}$$

oder in zweiter Näherung:

$$Q_d = Q_0 \cdot e^{-cd\left[\frac{d^2 + 3b^2 - 3bd}{3R^2} + \frac{A'}{2}\right]}. \tag{9}$$

Reicht die streuende Schicht bis zur Thermosäule, ist also $d = b$, so vereinfacht sich (8) zu

$$Q_b = Q_0 \cdot e^{-\frac{cb^3}{3R^2}}. \tag{10}$$

Die Formeln (8), (9), (10) gelten nur für ein lineares Bündel, dessen Strahlrichtung auf der kreisförmigen Auffangevorrichtung im Mittelpunkt senkrecht steht.

§ 5. Gestalt des Kanalstrahlbündels und Ort der Strahlenquelle. Durch den Einfallswinkel der Strahlen in die Kapillare und die endliche Weite derselben erhält das Strahlbündel nicht eine lineare (vgl. § 4), sondern kegelförmige Gestalt.

[1]) D. h. den Winkel ψ, um den ein Teilchen mindestens abgelenkt werden muß, um aus dem Gesamtstrahl auszuscheiden.

Es soll zunächst der Radius des Kegelquerschnittes in bestimmtem Abstand vom Kapillarenende ermittelt werden. Die Randstrahlen des Kegels sind gegeben (vgl. Fig. 3) durch die Diagonalen des Kapillarenlängsschnittes. Dabei ist angenommen, daß die Einfallswinkel der einzelnen Strahlteilchen von 0 bis mindestens β variieren, was erst bei sehr hohen Potentialen nicht mehr genau der Fall ist. Ist l die Länge der

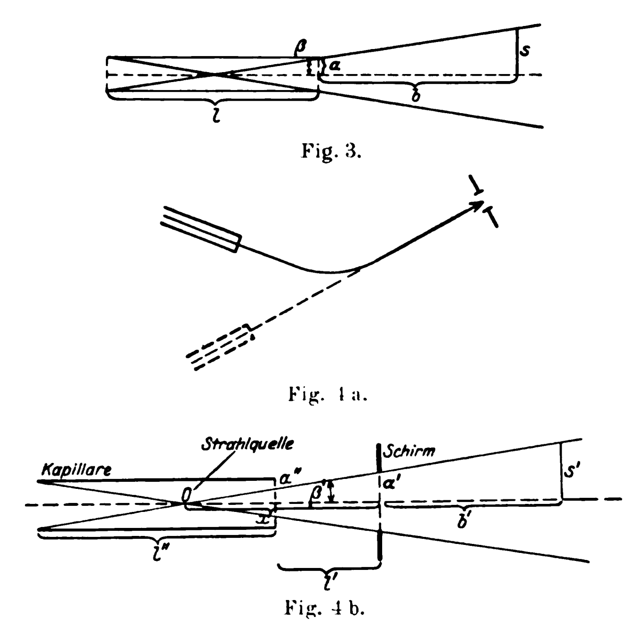


Fig. 3.

Fig. 4 a.

Fig. 4 b.

Kapillare und a ihr Radius, so ist der halbe Öffnungswinkel β des Strahlenkegels gegeben durch: $\operatorname{tg}\beta = \frac{2a}{l}$. Der Radius des Kegelquerschnitts im Abstande b vom Kapillarenende wird:

$$s = \left(b + \frac{l}{2}\right) \cdot \frac{2a}{l}. \tag{11}$$

Die Gestalt des homogenen Bündels, das durch den Schirm am Beginn des Beobachtungsraumes ausgeblendet wird, kann auf folgende Weise ermittelt werden. Man denke sich vom Schirm aus in der Richtung der abgelenkten Teilchen den Strahl zurückverlängert und in entsprechendem Abstande das Bild der Kapillare gezeichnet (in der Fig. 4a gestrichelt). Nun läßt sich die obige Betrachtung noch einmal anwenden. Der Kegel, der durch die Weite der Kapillare bestimmt ist, hat in der vorliegenden Versuchsanordnung an der Stelle des Schirmes einen Quer-

schnitt, der größer ist als die Öffnung des Schirmes: $\left(l' + \frac{l''}{2}\right) \cdot \frac{2a}{l''} > a'$ (die Bezeichnungen sind aus der Fig. 4b ersichtlich). Die Öffnung des Schirmes blendet also einen Kegel aus mit einem etwas kleineren Öffnungswinkel: $\operatorname{tg} \beta' = \frac{a' + a''}{l' + l''}$. Der Radius eines Kegelquerschnittes im Abstande b' vom Schirm: $s' = \frac{a' + a''}{l' + l''}(b' + x)$, wo x der Abstand der Kegelspitze vom Schirm ist. $x = \frac{b' . a'}{s' - a'}$, und somit:

$$s' = a' + \frac{a' + a''}{l' + l''} \cdot b'. \tag{12}$$

Die Kegelspitze O stellt zugleich den Punkt dar, von dem aus für alle Strahlen dieses Kegels die Streuung zu rechnen ist. Dies stimmt mit Beobachtungen von A. Gallus[1]) überein, der als Ort der Strahlquelle einen Punkt findet, der etwas vom Kapillarenende nach der Mitte der Kapillare verschoben erscheint. O ist auch der Anfangspunkt des in § 3 eingeführten absoluten Koordinatensystems.

§ 6. Streuung eines Bündels mit endlichem Öffnungswinkel. In unserer Versuchsanordnung ist die Voraussetzung eines linearen, d. h. unendlich dünnen, parallelen Strahlbündels nicht erfüllt. Die in § 5 abgeleitete Streuungsformel (10) gibt nur die Grundlage für die folgende Berechnung der Streuung eines Bündels mit endlichem Öffnungswinkel.

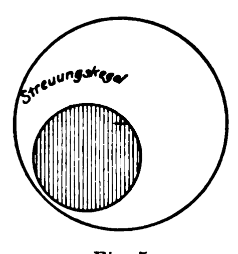
Man betrachtet den auf die Auffangevorrichtung (in unserer Versuchsanordnung Thermosäule) fallenden Querschnitt des Kegels, der entstünde, falls überhaupt keine Streuung stattfände (vgl. § 5), und nimmt homogene Intensitätsverteilung innerhalb desselben an, mit anderen Worten: die auf ein beliebiges Flächenstück fallende Intensität wird bei Abwesenheit von Streuung der Fläche proportional gesetzt. Die kreisförmige Fläche der Thermosäule wird in 8 Ringe von gleicher Breite zerlegt. Falls der Bündelquerschnitt ebenso groß ist wie die Auffangefläche und die Intensität auf der gesamten Fläche $= 1$ gesetzt wird, so fällt auf den Ring mit den Radien 0 bis $^1/_8 R$: $A_1 = 0{,}016$; $^1/_8 R$ bis $^2/_8 R$: $A_2 = 0{,}047$; $^2/_8 R$ bis $^3/_8 R$: $A_3 = 0{,}078$; usw.: $A_4 = 0{,}109$; $A_5 = 0{,}140$; $A_6 = 0{,}172$; $A_7 = 0{,}203$; $A_8 = 0{,}234$.

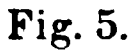
Um jetzt die Formel für Streuung eines linearen Bündels zugrunde legen zu können, denkt man sich die ganze, auf das Thermoelement

[1]) A. Gallus, Diss. Freiburg i. Br. 1914, S. 21 und 24.

fallende Strahlung in lauter lineare Bündel zerlegt, auf deren jedes sich die Formel (10) anwenden läßt[1]). Man betrachtet nun ein lineares Bündel, dessen ursprüngliche Bewegung auf die Mittellinie[2]) eines der 8 Ringe gerichtet ist, und berechnet den Bruchteil a_{ik} der von ihm gestreuten Strahlen, der noch auf die Thermosäule fällt. (Der Index i beziehe sich auf den betreffenden Ring, k auf das spezielle Bündel.) Durch Multiplikation des so erhaltenen Ausdruckes mit obigem Faktor A_i ($i = 1 \dots 8$) für die Flächenintensität des betreffenden Ringes erhält man den Anteil aller ursprünglich auf diesen Ring gerichteten Strahlen an der ganzen auf die Thermosäule fallenden Streustrahlung.

Zur Ermittlung der genannten Bruchteile a_{ik} verfahren wir folgendermaßen. Jedes lineare Bündel geht auf seinem Wege durchs Gas über in einen Streuungskegel, dessen Achse mit der Richtung des ursprünglichen




Fig. 5.

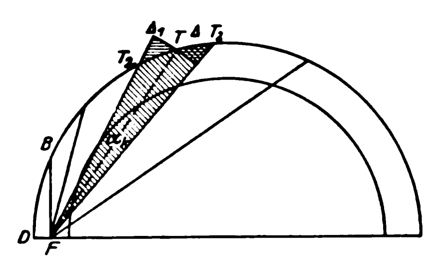


Fig. 6.

linearen Strahles zusammenfällt. Der Querschnitt dieses Streuungskegels an der Stelle der Thermosäule ist ein Kreis, der zu der Auffangefläche mehr oder weniger exzentrisch liegt, je nach der ursprünglichen Strahlrichtung. Da ermittelt werden soll, was noch auf die Thermosäule fällt, ist R in der Formel (10) nicht mehr konstant zu nehmen. Die strenge mathematische Durchführung des Problems führt auf ein kompliziertes Integral, dessen Wert nicht analytisch zu ermitteln ist. Wir schlagen daher ein graphisches Näherungsverfahren ein und zerlegen die Ober-

[1]) Die geringe Abweichung der Randstrahlen von der senkrechten Inzidenz, die die Formel verlangt, läßt sich vernachlässigen. Eigentlich müßte man eine schwach konkave Auffangefläche verwenden, doch liegt der bei Anwendung einer ebenen Fläche begangene Fehler weit unterhalb der Genauigkeit der ganzen Methode.

[2]) Wir dürfen für die folgenden Betrachtungen annehmen, daß die Wirkungen der nicht in die Mitte, sondern nach den beiden Rändern hin gerichteten Strahlen sich im Mittel so verhalten, als ob alle Strahlen in der Mitte des Ringes aufträfen. Deshalb wurde von vornherein eine größere Anzahl von schmalen Ringen gewählt.

fläche der Thermosäule in Sektoren, die von dem gedachten Auftreffpunkt des linearen Strahls ausgehen, wie es die Fig. 6 zeigt[1]). Ein beliebiger Sektor werde durch die Strecken FT_1 und FT_2 begrenzt. Setzen wir in die Streuungsformel (10) für R den Wert $FT = \frac{FT_1 + FT_2}{2}$, so gibt uns die e-Funktion die Zahl der Teile des linearen Strahles, die auf einen Kreis fallen, der mit FT als Radius um den Auftreffpunkt F geschlagen ist. In den Sektor FT_1T_2 und den entsprechenden Sektor der zweiten Kreishälfte fällt nur ein Bruchteil a_{ik}, der durch das Verhältnis der Sektorfläche zur Fläche eines Halbkreises mit FT als Radius gegeben ist. Dieses Verhältnis ist gleich $\frac{\alpha_{ik}}{\pi}$, wenn mit α_{ik} der Winkel T_1FT_2 bezeichnet wird[2]). Hierbei setzen wir den Streuungswert der beiden schraffierten Dreiecke Δ_1 und Δ_2 gleich, was wir bei der Kleinheit der Differenz $|\Delta_1 - \Delta_2|$ gegenüber der Sektorfläche tun dürfen. Es entspricht also jedem einzelnen Sektor ein bestimmtes R_k, das im Endresultat in Bruchteilen des gegebenen Thermosäulenradius ausgedrückt wird. Die Berechnung wurde zuerst für eine Auffangefläche vom Radius 1,6 mm durchgeführt und später auf $R = 1$ reduziert. So erklärt sich die verwendete Einteilung in 16 Sektoren beim äußersten Ring. Im folgenden sei der Einfachheit halber das spezielle Beispiel der Fläche vom Radius 1,6 mm beibehalten. Die Mitte des äußersten Ringes ist vom Rande der Fläche 0,1 mm entfernt. Die kürzere Begrenzung des ersten Sektors beim äußersten Ring 8 ist also 0,1 mm lang (FD in der Fig. 6), während die längere Begrenzung (FB) zu 0,2 mm gewählt wurde, was einen mittleren Streuungsradius von 0,15 mm ergibt. Der „Sektorwert" a_{81}, also $\frac{\alpha_{81}}{\pi}$ ist gleich 0,333. Der zweite Sektor hat die Begrenzungen 0,2 mm und 0,4 mm, also einen Streuungsradius von 0,3 mm. Der dritte Sektor reicht von 0,4 mm bis 0,6 mm mit $R_8 = 0{,}5$ mm usf., der letzte Sektor dieses Ringes reicht von 3,0 mm bis 3,1 mm mit dem Radius 3,05 mm. Nach Formel (10) ist $Q = Q_0 \cdot e^{-\frac{c'}{R^2}}$, wo $c' = \frac{c \cdot b^3}{3}$ gesetzt ist. Da diese Formel für jeden Sektor angewandt wird, erhalten wir für den äußersten Ring 16 Ausdrücke, die wir

[1]) Aus Gründen der Symmetrie braucht die Rechnung nur für einen Halbkreis durchgeführt zu werden.

[2]) Die Winkel α_{ik} wurden graphisch ermittelt.

summieren und mit dem Faktor A_8 multiplizieren müssen, um den Anteil des ganzen Ringes an der auffallenden Strahlung zu erhalten:

$$J_8 = J_0 \cdot A_8 \cdot \left[a_{81} \cdot e^{-\frac{c'}{R_1^2}} + a_{82} \cdot e^{-\frac{c'}{R_2^2}} + \cdots a_{816} \cdot e^{-\frac{c'}{R_{16}^2}}\right],$$

wenn wir die Intensität J der Anzahl Q der Teilchen proportional setzen. Für den Ring 7 verfahren wir ganz analog. Seine Mitte ist vom Rande der Thermosäulenfläche 0,3 mm entfernt. Daher reicht der erste Sektor von 0,3 mm bis 0,4 mm mit dem mittleren Streuungsradius 0,35 mm. Die weiteren Sektoren reichen von 0,4 bis 0,6 mm; 0,6 bis 0,8 mm; 0,8 bis 1,0 mm usf. mit den Streuungsradien 0,5 mm, 0,7 mm, 0,9 mm, ..., im ganzen 14 Sektoren. Der letzte Sektor reicht, entsprechend dem längsten Abstand der Ringmitte vom Flächenrand, von 2,8 mm bis 2,9 mm mit dem Radius 2,85 mm. Für den Ring 6 ergeben sich ganz entsprechend 12 Sektoren usw., bis für den innersten Ring 1 noch zwei Sektoren bleiben, die von 1,5 mm bis 1,6 mm und von 1,6 mm bis 1,7 mm reichen, mit den Streuungsradien 1,55 mm und 1,65 mm.

Wie man sieht, kehren für jeden Ring die gleichen mittleren Streuungsradien wieder, mit Ausnahme der Radien für den ersten und letzten Sektor jedes Ringes, deren mittlerer Streuungsradius um jedesmal 0,05 mm von dem entsprechenden Radius beim folgenden Ring abweicht. Alle Ausdrücke mit gleichem R_k können wir zusammenfassen und auch die Werte der letzten Sektoren mit einbeziehen, wenn wir nur in dem Ausdruck $e^{-\frac{c'}{R_k^2}}$ vor der Klammer für R_k einen geeigneten Mittelwert setzen. Als Erläuterung diene folgendes Beispiel: Der Streuungsradius 0,9 mm kommt bei den Ringen 8, 7, 6 und 5 vor. In Ring 4 hat dagegen der erste Sektor den mittleren Radius 0,95 mm. Wir bilden nun den Mittelwert:

$$\frac{1}{5}\left[\frac{4}{0{,}9^2} + \frac{1}{0{,}95^2}\right] = 1{,}212$$

und fassen dann zusammen:

$$e^{-c' \cdot 1{,}212}\,[A_8 \cdot a_{85} + A_7 \cdot a_{74} + A_6 \cdot a_{63} + A_5 \cdot a_{52} + A_4 \cdot a_{41}].$$

Da sich auf diese Weise 16 mittlere Streuungsradien ergeben, erhalten wir als schließliches Endresultat eine Summe von 16 Ausdrücken. Um die Rechnung für jede beliebige kreisförmige Fläche verwenden zu können, brauchen wir nur die bisher verwandten speziellen Radien in Bruchteilen des Flächenradius auszudrücken, also anstatt R_k den Bruch $\frac{R_k}{R}$ zu setzen. Im Exponenten der e-Funktion geht dann c'

über in $c_0 = \frac{c'}{R^2} = \frac{c \cdot b^3}{3\,R^2}$, wo R der gegebene Radius der Thermosäule ist. Die 16 Ausdrücke für den Fall, daß das ungestreute Bündel die Thermosäule völlig bedeckt, lauten:

$$0.0206\, e^{-c_0 \cdot 0,274} \quad 0,034\, e^{-c_0 \cdot 0,311} \quad 0,046\, e^{-c_0 \cdot 0,355} \quad 0,0514\, e^{-c_0 \cdot 0,411}$$

$$0.0588\, e^{-c_0 \cdot 0.486} \quad 0,624\, e^{-c_0 \cdot 0,585} \quad 0,0675\, e^{-c_0 \cdot 0,718} \quad 0,0706\, e^{-c_0 \cdot 0,894}$$

$$0,0738\, e^{-c_0 \cdot 1,13} \quad 0,0753\, e^{-c_0 \cdot 1,503} \quad 0,0764\, e^{-c_0 \cdot 2,09} \quad 0,0781\, e^{-c_0 \cdot 3,10}$$

$$0,0701\, e^{-c_0 \cdot 5,06} \quad 0.0772\, e^{-c_0 \cdot 9,69} \quad 0,0892\, e^{-c_0 \cdot 24,6} \quad 0,0785\, e^{-c_0 \cdot 113}$$

Wird die Thermosäule nicht völlig von dem ungestreuten Bündel bedeckt, so verändern sich nur die Faktoren A_i. Für $^7/_8$ Bedeckung fällt z. B. der äußerste Ring weg: $A_8 = 0$. Die übrigen 7 A_i nehmen entsprechende Werte an[1]).

Es ist nun noch der Fall zu berechnen, daß das ungestreute Bündel größer ist als die Fläche der Thermosäule. In unserer Versuchsanordnung (vgl. § 2) liegt dieser Fall vor bei dem vorderen Thermoelement, das direkt hinter der Blende am Eingang des Beobachtungsraumes liegt. Der Radius des Bündelquerschnittes an der Stelle der Blende beträgt das 2.6 fache des Blendenradius[2]). Was bei Abwesenheit von Streuung außerhalb der Blendenöffnung fällt, wird wieder in 8 Ringe von gleicher Breite zerlegt mit den Flächenintensitäten $B_9 \ldots B_{16}$, die ganz analog den A_i berechnet werden. Die Intensität der ohne Streuung in die Blendenöffnung fallenden Strahlung wird $= 1$ gesetzt und ihre Streuung

---

1) Die Resultate lauten: $^7/_8$ **Bedeckung:** $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0,0295 \cdot e^{-0,316} + 0,0386 \cdot e^{-0.357} + 0,0554 \cdot e^{-0,416} + 0,0619 \cdot e^{-0,488} + 0,0681 \cdot e^{-0,588} + 0,0763 \cdot e^{-0,719} + 0,0819 \cdot e^{-0,895} + 0,0802 \cdot e^{-1,13} + 0,0882 \cdot e^{-1,50} + 0,0864 \cdot e^{-2,08} + 0,0888 \cdot e^{-3,08} + 0,0940 \cdot e^{-5,01} + 0,0724 \cdot e^{-9,39} + 0,0780 \cdot e^{-20,8}]$. $^6/_8$ **Bedeckung:** $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0,0324 \cdot e^{-0,364} + 0,0573 \cdot e^{-0,418} + 0,0701 \cdot e^{-0,489} + 0,0767 \cdot e^{-0,589} + 0,0919 \cdot e^{-0,720} + 0,0975 \cdot e^{-0,896} + 0,0971 \cdot e^{-1,13} + 0,1040 \cdot e^{-1,49} + 0,1034 \cdot e^{-2,07} + 0,1025 \cdot e^{-3,06} + 0,1022 \cdot e^{-4,90} + 0,0649 \cdot e^{-8,51}]$. $^5/_8$ **Bedeckung:** $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0,0483 \cdot e^{-0,427} + 0,0741 \cdot e^{-0,493} + 0,0886 \cdot e^{-0,591} + 0,1104 \cdot e^{-0,722} + 0,1185 \cdot e^{-0,898} + 0,1205 \cdot e^{-1,13} + 0,1252 \cdot e^{-1,49} + 0,1222 \cdot e^{-2,06} + 0,1112 \cdot e^{-3,00} + 0,0810 \cdot e^{-4,57}]$. $^4/_8$ **Bedeckung:** $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0,0652 \cdot e^{-0,503} + 0,1003 \cdot e^{-0,596} + 0,1377 \cdot e^{-0,727} + 0,1501 \cdot e^{-0,901} + 0,1533 \cdot e^{-1,12} + 0,1575 \cdot e^{-1,48} + 0.1375 \cdot e^{-2.03} + 0,0983 \cdot e^{-2,83}]$. $^3/_8$ **Bedeckung:** $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0,0895 \cdot e^{-0,611} + 0,1758 \cdot e^{-0,731} + 0,1979 \cdot e^{-0,906} + 0,2058 \cdot e^{-1,12} + 0,1985 \cdot e^{-1,46} + 0.1325 \cdot e^{-1,94}]$. $^2/_8$ **Bedeckung:** $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0,188 \cdot e^{-0,749} + 0,285 \cdot e^{-0,927} + 0,311 \cdot e^{-1,10} + 0,216 \cdot e^{-1,40}]$. $^1/_8$ **Bedeckung:** $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0,490 \cdot e^{-0,940} + 0,510 \cdot e^{-1,07}]$.

2) Da das Thermoelement eine größere Fläche hatte als die Blendenöffnung, so fiel alles, was die Blendenöffnung passierte, auch auf das Thermoelement.

nach den für $^{8}/_{8}$ Bedeckung gegebenen Formeln berechnet. Hierzu kommen nun Zusatzglieder, welche die von den äußeren Ringen in die Blendenöffnung hineingestreute Strahlung darstellen. Diese Zusatzglieder müssen so beschaffen sein, daß sie verschwinden, sobald keine Streuung stattfindet. Alles, was z. B. von Ring 10 in den Bereich zwischen R_λ und $R_{\lambda+1}$ gestreut ist, wird dargestellt durch:

$$B_{10} \cdot \left[e^{-c' \cdot \frac{1}{R^2_{\lambda+1}}} - e^{-c' \cdot \frac{1}{R^2_\lambda}} \right].$$

Dieser ringförmige Bereich bedeckt aber nur zu einem Bruchteil $b_{10\lambda}$ die Blendenöffnung, so daß das Zusatzglied die Form erhält:

$$b_{10\lambda} \cdot B_{10} \cdot \left[e^{-\frac{c'}{R^2_{\lambda+1}}} - e^{-\frac{c'}{R^2_\lambda}} \right]$$

(vgl. die Fig. 7). Die $b_{\mu\lambda}$ wurden wieder graphisch ermittelt. Zum Schluß faßt man alle Glieder mit gleichem Radius zusammen und erhält 18 Ausdrücke, von denen 9 negatives und 9 positives Vorzeichen haben. Für $c_0 = 0$ ist die Summe dieser 18 Zusatzglieder $= 0$[1]). Die Ergebnisse der Rechnung sind allgemein anwendbar, sobald der Streuungsexponent einer Strahlung dem Quadrat des Radius umgekehrt proportional ist.

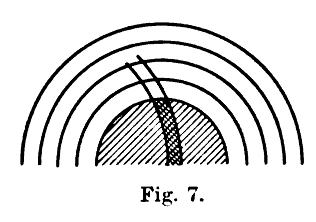


Fig. 7.

§ 7. **Experimentelle Ergebnisse.** a) **Zur Auswertung der experimentellen Daten.** Die Fig. 8 gibt die Beziehungen des vorderen Thermoelementes zur Blende 1 für verschiedene Drucke und Potentiale. Da die Streuungsabsorption proportional ist dem Druck des streuenden Gases und umgekehrt proportional der 4. Potenz der Strahlgeschwindigkeit[2]), somit dem Quadrat des Entladungspotentials, so wurde für die Eichung der Thermoelemente aufeinander das Verhältnis der mit den beiden Thermoelementen gemessenen Ausschläge als Funktion des Quotienten Druck/Potential^2 dargestellt[3]). So war es möglich, die Messungen

---

[1]) Die Zusatzglieder lauten: $e^{-c_0} \cdot [0{,}042 \cdot e^{-0{,}082} + 0{,}082 \cdot e^{-0{,}092} + 0{,}108 \cdot e^{-0{,}102} + 0{,}099 \cdot e^{-0{,}119} + 0{,}118 \cdot e^{-0{,}137} + 0{,}127 \cdot e^{-0{,}160} + 0{,}125 \cdot e^{-0{,}189} + 0{,}121 \cdot e^{-0{,}227} + 0{,}071 \cdot e^{-0{,}277} - 0{,}134 \cdot e^{-100} - 0{,}118 \cdot e^{-11{,}11} - 0{,}122 \cdot e^{-4{,}0} - 0{,}126 \cdot e^{-2{,}04} - 0{,}108 \cdot e^{-1{,}234} - 0{,}101 \cdot e^{-0{,}826} - 0{,}110 \cdot e^{-0{,}592} - 0{,}071 \cdot e^{-0{,}444} - 0{,}003 \cdot e^{-0{,}346}]$.

[2]) Vgl. Formel (4) des § 4.

[3]) Die Einheit für den Druck s ist $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg; die Einheit für das Potential V ist 1 mm Funkenstrecke. Gebraucht wurde die Kurve nur bis $s/V^2 = 22 \cdot 10^{-2}$, der Wert bei $s/V^2 = 35{,}5 \cdot 10^{-2}$ wurde nur noch zur Kontrolle des Verlaufs der Kurve gemessen.

bei verschiedenen Drucken sowohl, als auch bei verschiedenen Potentialen alle in einer Kurve zu vereinigen. Die Kurve zeigt den theoretisch zu erwartenden Verlauf. Bei niederen Drucken und hohen Potentialen ist das Verhältnis konstant, d. h. also erst von einem bestimmten Druck bzw. Potential an wird die Streuung so groß, daß nicht mehr die ganze, in den Beobachtungsraum eintretende Strahlenmenge in die Öffnung der Blende 1 (die den verhältnismäßig großen Radius von 0,645 cm hatte) gelangt. Der durch den geradlinigen Verlauf am Anfang der Kurve dargestellte konstante Wert des Verhältnisses T_1 : Bl. 1 betrug 1,39. Wenn also im folgenden die Ausschläge bei Blende 1 und 3 miteinander verglichen wurden, so wurde die durch Blende 3 gemessene Intensität

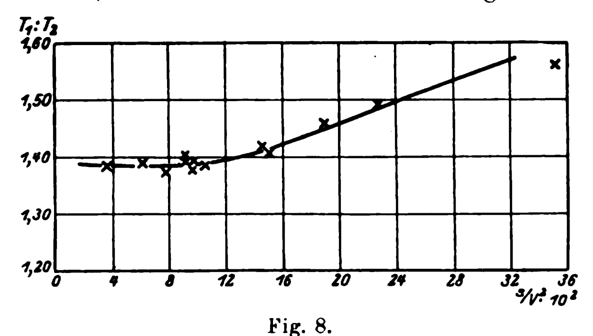


Fig. 8.

erst dadurch auf die ganze in den Beobachtungsraum eintretende Intensität bezogen, daß der mit Blende 1 erhaltene Wert auf einen „Normalwert" reduziert war, der sich zu dem jeweils mit T_1 gemessenen Wert wie 1 : 1,39 verhielt. An den im vorigen Paragraphen gegebenen Zahlenwerten sei dies erläutert. Die Mittelwerte waren: Bl. 1: 0,272; Bl. 3: 0,187; T_1: 0,397. Es ist also (Bl. 3) : (Bl. 1) = 0,69; (T_1) : (Bl. 1) = 1,46. Der Wert 0,69 wird nun durch Multiplikation mit dem Faktor 1,39/1,46 reduziert zu 0,655. Dieser letzte Wert stellt also das Verhältnis der Intensitäten auf Blende 3 und am Eingange des Beobachtungsraumes dar.

Auf Blende 3, die genau dem Querschnitt des ungestreuten Bündels entspricht [vgl. Formel (12) des § 5], fällt $J_3 = J_0 \cdot f_3(b_3, R_3, c)$, wo b_3 die Länge der streuenden Schicht ist, die für Blende 3 von der Kegelspitze 0 aus zu rechnen ist. R_3 ist der Radius der Blende 3 und c die in § 3 abgeleitete Konstante, welche alle speziellen Atomkonstanten enthält. f_3 bedeutet die durch die Sektorenzerlegung für volle Bedeckung (§ 6) gegebene Funktion. Auf das vordere Thermoelement T_1 fällt $J_v = J_0^1 \cdot f_v \cdot (b_v, R_v, c)$, wo b_v wieder die Länge der streuenden Schicht und R_v den Radius der Blende B_1 am Eingange des Beobachtungsraumes

bedeutet. J_0 ist nun nicht gleich J'_0, denn für das vordere Thermoelement muß die Streuung des nur durch die Kapillare bedingten Kegels berechnet werden [vgl. Formel (11) des § 5], der an der Stelle der Blende B_1 einen um das 2,6 fache größeren Radius als die Blendenöffnung besitzt. Daher ist die Funktion f_v gegeben durch die Sektorenzerlegung für volle Bedeckung und durch die Zusatzglieder. c ist die gleiche Konstante wie oben für Blende 3. Dadurch, daß der durch die besprochene Eichung der Thermoelemente gegebene Wert 1,39 als Verhältnis der Empfindlichkeiten der beiden Thermoelemente bei gleich starker Bestrahlung angenommen wurde, ist J_0 gleich J'_0 gesetzt worden, und man erhält

$$J_3 : J_v = f_3 : f_v.$$

Durch die Funktionen f_3 und f_v werden J_3 und J_v als Funktionen der Streuungskoeffizienten c_0 und c'_0 gegeben, wo $c_0 = \frac{b_3^3 \cdot c}{3\,R_3^2}$ und $c'_0 = \frac{b_v^3 \cdot c}{3\,R_v^2}$. Zum Vergleich mit der Theorie ist es jedoch wünschenswert, das Verhältnis $J_3 : J_v$ nur als Funktion von c darzustellen, da nur c die durch die verwendete Gas- und Strahlenart bedingten Konstanten enthält. Dies wird erreicht durch die Kurve III der Fig. 9. Kurve I stellt den berechneten Wert von J_3/J_0 in seiner Abhängigkeit von c dar. Sie wurde erhalten, indem zuerst nach den durch die Sektorenzerlegung gegebenen Formeln für verschiedene Werte von c_0 die zugehörigen Werte von J_3/J_0 ausgerechnet und dann jedem Wert von J_3/J_0 der entsprechende Wert $c = \frac{c_0 \cdot R_3^2}{b_3^3}$ zugeordnet wurde[1]). Ganz analog stellt Kurve II J_v/J_0 als Funktion der gleichen Konstanten c dar. Kurve III ist dann so berechnet, daß einem jeden c der Wert von J_3/J_v zugeordnet wurde, der durch Division von J_3/J_0 durch J_v/J_0 beim gleichen c erhalten wurde. Es ergeben z. B. die Formeln für volle Bedeckung der Thermosäule bei einem $c_0 = 0{,}01$ für J/J_0 den Wert 0,914, das hierzugehörende $c = \frac{c_0 \cdot R_3^2}{b_3^3} = \frac{0{,}01 \cdot 0{,}266^2}{27{,}5^3} = 3{,}4 \cdot 10^{-8}$ für Blende 3. Dem Wert

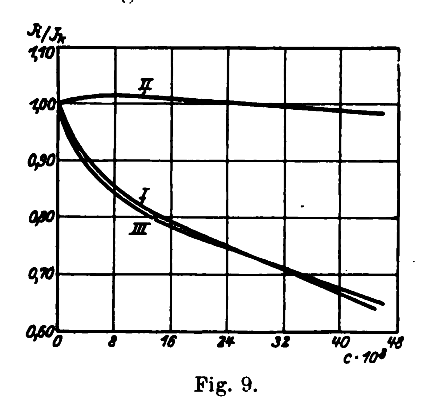


Fig. 9.

[1]) Der Faktor $^1/_3$ ist in die Konstante c aufgenommen worden.

$J_3/J_0 = 0{,}914$ wird also der Wert $c = 3{,}4 . 10^{-8}$ zugeordnet. Die Zusatzglieder beim vorderen Thermoelement betragen bei einem $c_0 = 0{,}01$: $0{,}1001$. Es ist also $J_v/J_0 = 0{,}914 + 0{,}1001 = 1{,}014$. Diesem Wert entspricht ein $c = \frac{c_0 . R_v^3}{b_v^3} = \frac{0{,}01 . 0{,}115^2}{14{,}2^3} = 4{,}62 . 10^{-8}$. Auf diese Weise wurden die Kurven I und II erhalten. Für $c = 4 . 10^{-8}$ ist $J_3/J_0 = 0{,}904$; $J_v/J_0 = 1{,}011$. Daher wird $J_3/J_v = \frac{0{,}904}{1{,}011} = 0{,}894$ für $c = 4 . 10^{-8}$. Auf diese Weise wurden die Werte der Kurve III erhalten. Bemerkenswert ist, daß in Kurve II der Wert von J_v/J_0 nur wenig von 1 abweicht, daß also in das vordere Thermoelement T_1 fast ebensoviel hinein- wie hinausgestreut wird. T_1 gab daher unter den angewandten Versuchsbedingungen stets fast genau den Wert J_0 an.

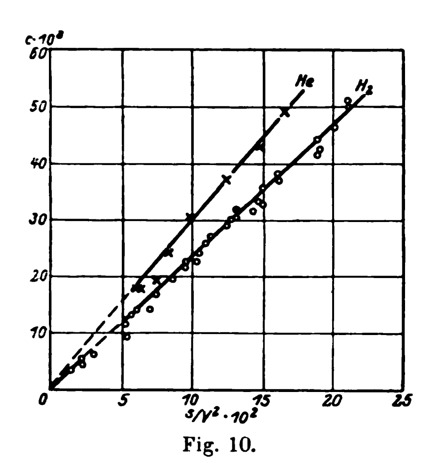


Fig. 10.

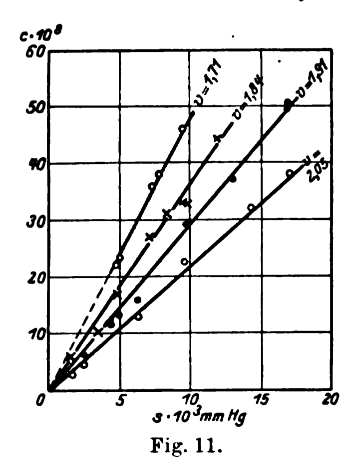


Fig. 11.

Die Kurve III gestattet, für jeden beobachteten Wert J_3/J_v das entsprechende c abzulesen. So entspricht in dem auf S. 96 besprochenen Zahlenbeispiel dem erhaltenen Wert $J_3/J_v = 0{,}655$ der Wert $c = 44 . 10^{-8}$ nach Kurve III.

b) Die Versuchsergebnisse. In der Fig. 10 sind alle Messungen vereinigt, indem der Streuungskoeffizient c wieder als Funktion des Quotienten s/V^2 dargestellt ist. Diese Art der Darstellung war zunächst nur als Arbeitshypothese gewählt, da auch eine nichtlineare Abhängigkeit der Konstanten c vom Druck infolge mehrfacher Streuung denkbar erschien. Durch die Einordnung aller gemessenen Werte in eine Kurve erscheint mir diese Art der Darstellung gerechtfertigt. Vor der Korrektion der mit Blende 1 gemessenen Werte auf ihren Normalwert zeigte

die Kurve eine Abbiegung, die bei $s/V^2 = 10{,}5$ begann. Durch die Korrektion wurde die Kurve jedoch zu einer geraden Linie. Die Kurven der Fig. 11 zeigen die Abhängigkeit der Konstanten c vom Druck bei verschiedenen Geschwindigkeiten. Um einen etwaigen nicht geradlinigen Verlauf nicht zu verdecken, wurden nur solche Werte eingezeichnet, die tatsächlich bei dem betreffenden Potential gemessen waren, nicht etwa aus der Kurve der Fig. 10 übernommen, für das betreffende Potential umgerechnete Werte. Die Kurven zeigen alle einen geradlinigen Verlauf. Bei niederen Drucken wurde zum Teil auch mit Blende 2 (Radius 0,31 cm) beobachtet. Doch müßte man für die Berechnung der so gemessenen Werte die streuende Schicht in zwei Teile zerlegt denken, von der Strahlquelle bis zur Blende B_1 am Eingange des Beobachtungsraumes und von der Blende B_1 bis zur Blende 2. Denn die Wirkung der Blende B_1 ist derart, daß sie einen Teil der Strahlen, die noch von Blende 2 durchgelassen würden, wegnimmt. Daher müssen bei stärkerer Streuung die mit Blende 2 gemessenen Ausschläge zu niedrig, der Wert der Konstanten c daher zu groß ausfallen. Bei geringer Streuung ist jedoch die Übereinstimmung zwischen den mit Blende 2 und 3 erhaltenen Werten gut. So ergaben sich beim Potential 9 mm und dem Druck $s = 5 \,.\, 10^{-3}$ mm Hg mit Blende 2: $c = 14 \,.\, 10^{-8}$; mit Blende 3: $c = 13{,}5 \,.\, 10^{-8}$. Beim Potential 7 mm und $s = 4{,}8 \,.\, 10^{-3}$ sind die Werte 22,3 und $22{,}8 \,.\, 10^{-8}$, was alles noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Bemerkenswert ist der Einfluß gründlicher Durchspülung mit Wasserstoff bei niederen Drucken. So wurde für das Potential 9 mm bei $s = 2{,}5 \,.\, 10^{-3}$ mm Hg bei einer ersten Messung ohne vorherige Durchspülung erhalten $c = 15{,}5$, was offenbar zu hoch ist (vgl. die Kurve). Nach einmaliger Durchspülung mit Wasserstoff bei etwa 0,5 mm Hg wurde der Wert $c = 9{,}4$. Nach längerer gründlicher Durchströmung wurde schließlich erhalten $c = 6{,}0$. Dieser Wert konnte durch weiteres Durchspülen nicht mehr erniedrigt werden.

In den folgenden Tabellen 1 bis 4 sind die gemessenen Werte von c für verschiedene Geschwindigkeiten zusammengestellt. Bei jeder Messung ist die benutzte Kühlungsart vermerkt.

Die Einordnung aller gemessenen Werte in die gerade Linie der Fig. 10 zeigt, daß der Streuungsexponent c der 4. Potenz der Strahlgeschwindigkeit umgekehrt und dem Druck des streuenden Gases direkt proportional ist. Es ist also $c = \frac{c' \,.\, s}{v^4}$; c' ist für alle Drucke und Geschwindigkeiten konstant $= 3{,}92 \,.\, 10^{28}$.

Tabelle 1.
Pot. 7 mm, $v = 1{,}71 \cdot 10^8$ cm/sec.

$s \cdot 10^3$	$c \cdot 10^8$
4,8	22,8 fl. Luft
4,8	22,3 „ „
7,3	35,4 „ „
7,8	38 „ „
9,6	46 „ „

Tabelle 2.
Pot. 8 mm, $v = 1{,}84 \cdot 10^8$ cm/sec.

$s \cdot 10^3$	$c \cdot 10^8$
1,5	5,7 CO_2-Äther
3,5	9,4 „ „
4,8	17,0 fl. Luft
7,3	27,1 „ „
8,0	29 „ „
8,4	31 „ „
9,6	33 „ „
12,0	44 „ „

Tabelle 3.
Pot. 9 mm, $v = 1{,}91 \cdot 10^8$ cm/sec.

$s \cdot 10^3$	$c \cdot 10^8$
2,5	6,0 CO_2-Äther
4,4	11,6 „ „
5,0	14 „ „
6,3	15,6 „ „
9,6	29 fl. Luft
13,0	37 „ „
17,0	50,3 „ „
17,0	52 „ „

Tabelle 4.
Pot. 10 mm, $v = 2{,}05 \cdot 10^8$ cm/sec.

$s \cdot 10^3$	$c \cdot 10^8$
1,5	3,2 CO_2-Äther
2,5	4,6 „ „
6,3	12,6 „ „
9,6	22,4 fl. Luft
14,5	31,6 „ „
17,0	37,7 „ „

Die in Helium gemessenen Werte sind in ganz analoger Weise ausgewertet (vgl. die Fig. 10). In Helium ist die Konstante $c' = 5{,}36 \cdot 10^{28}$.

Vorliegende Untersuchungen wurden unter den erschwerenden Verhältnissen der Inflationszeit ausgeführt mit Mitteln, die Herr Professor Koenigsberger, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, zum Teil der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, der Kaiser Wilhelm-Stiftung und zum Teil einer privaten Stiftung von Herrn Dozent K. Glimme in Horten (Norwegen) verdankt.

Freiburg i. Br., Mathem.-Phys. Institut, Juli 1925.

Über die Lösungen der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen, welche den Bohrschen Quantenpostulaten entsprechen können.

Von N. v. Raschevsky in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 15. September 1925.)

Es wird hervorgehoben, daß die Existenz von nichtstrahlenden beschleunigten Elektronenbewegungen, sowie die Emission einer monochromatischen Strahlung bei nichtperiodischer Bewegung des Elektrons, nicht den Feldgleichungen selbst widerspricht, sondern den Lösungen durch retardierte Potentiale. Der Widerspruch kann vermieden werden, wenn man neben den den retardierten Potentialen entsprechenden Lösungen auch andere berücksichtigt. Es wird eine Lösung konstruiert, welche zwar nicht unbedingt analytisch ist, aber folgende Eigenschaften besitzt: sie ist endlich und stetig mit ihren ersten Ableitungen und genügt überall den Feldgleichungen; sie verschwindet im Unendlichen; ist die Bewegung des Elektrons periodisch und stetig und geht dann in beliebiger Weise in eine andere stetige periodische Bewegung über, so ist das Feld zuerst strahlungslos, geht dann in eine monochromatische Strahlung von vorgeschriebener Frequenz kontinuierlich über und dann wieder in ein strahlungsloses. Es wird daher der Schluß gezogen, daß die Bohrsche Theorie den klassischen Feldgleichungen als solchen nicht widerspricht.

Einleitung. Es wird gewöhnlich die Ansicht vertreten, daß die Forderungen der Bohrschen Theorie, nämlich die Existenz von nichtstrahlenden, aber beschleunigten Elektronenbewegungen, und die Emission einer monochromatischen Strahlung bei einer nichtperiodischen Bewegung des Elektrons den Maxwell-Lorentzschen Feldgleichungen widersprechen und mit ihnen ganz unvereinbar sind. Es scheint, als bleibe dem konservativ gestimmten Geiste, welcher an den klassischen Feldgleichungen so viel wie möglich festhalten will, nur die Möglichkeit, die Anwendbarkeit dieser Gleichungen nur für das ladungsfreie Feld und in genügender Entfernung von der Strahlungsquelle anzunehmen. Für das Elektron selbst, oder sogar in seiner Nähe, scheinen die Feldgleichungen ihre Gültigkeit zu verlieren.

Ein Versuch, die Existenz von nicht strahlenden beschleunigten Elektronenbewegungen mit den klassischen Gleichungen zu versöhnen, wurde zuerst von W. Oseen[1]) gemacht, welcher zeigen konnte, daß sich nach der klassischen Elektronentheorie die Existenz von einer gewissen Klasse von periodischen Bewegungen ergibt, welche zu keiner Strahlung Anlaß geben. Die Betrachtungen Oseens umfassen als Spezialfall das

[1]) Ann. d. Phys. (4) 43, 639, 1914.



schon von Herglotz[1]) gewonnene Resultat, daß ein kugelförmiges, flächenbedecktes Elektron um seinen Halbmesser periodische Schwingungen ausführen kann, ohne dabei zu strahlen.

Doch ist die erwähnte Klasse von Bewegungen viel zu speziell, um den Widerspruch zwischen dem Bohrschen Atommodell und der klassischen Elektronentheorie aufzuheben.

Die Frage nach der Möglichkeit von allgemeineren Bewegungen wurde eingehend von G. Schott[2]) untersucht. Er geht dabei aus den Rahmen der klassischen Theorie etwas heraus, indem er die Gleichungen etwas allgemeiner schreibt, nämlich:

$$\operatorname{curl} H - \frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t} = C; \quad \operatorname{div} E = \varrho,$$

$$\operatorname{curl} E + \frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t} = K; \quad \operatorname{div} H = \mu,$$

dabei sind C und K irgendwelche, näher nicht zu bestimmende Funktionen des Ortes und der Zeit, welche nur den Bedingungen

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} C = 0; \quad \frac{1}{c}\frac{\partial \mu}{\partial t} - \operatorname{div} K = 0$$

unterworfen sind. Indem nun Schott diese Gleichungen durch retardierte Potentiale integriert und die weiter nötigen Rechnungen durchführt, kommt er zum Schluß, daß allgemein nichtstrahlende beschleunigte Bewegungen des Elektrons unmöglich sind, wie man auch die Wahl von C und K treffen mag.

Stellt man sich nun auf Schotts Standpunkt, daß ...: „It will doubtless be admitted generally, that the retarded potentials represent those solutions of the equations of the electromagnetic field, which are specially appropriate to the case of accelerated electron“ [3]), so erscheint die Unvereinbarkeit der klassischen Gleichungen mit der Bohrschen Theorie als endgültig erledigt. Die Schwierigkeiten aber, welche mit einer Einschränkung des Anwendungsgebietes der Feldgleichungen verbunden sind, sind offenbar. Es würde sich daher lohnen, zu untersuchen, ob man doch nicht einmal zum Versöhnen des Widerspruchs gelangt, wenn man die Feldgleichungen unverändert läßt und als allgemein gültig anerkennt, dabei aber neben den retardierten Potentialen auch andere mögliche Integrale betrachtet.

---

[1]) Gött. Nachr. 1903.
[2]) Phil. Mag. **36**, 243, 1918.
[3]) l. c., S. 244.

Daß die retardierten Potentiale nicht logisch einwandfrei aus den Feldgleichungen abgeleitet werden können, sondern eine neue, von den Feldgleichungen unabhängige Hypothese darstellen, wurde besonders von W. Ritz[1]) hervorgehoben. Geht man, wie H. A. Lorentz es tut, von der Kirchhoffschen Lösung der Wellengleichung für das Innere eines geschlossenen Gebiets[2]) aus, so gelangt man zu den retardierten Potentialen nur bei Vernachlässigung von gewissen Oberflächenintegralen und Ausschaltung durch Hypothese der mathematisch möglichen voreilenden Potentiale. Die nötigen Hypothesen treten hier klar hervor. M. Abraham[3]) gelangt zu den retardierten Potentialen, indem er bei der Integration der Feldgleichungen als Randbedingung fordert, das Feld sei für alle Punkte des Raumes für ein Anfangsmoment $t = 0$ gegeben: und er spezialisiert weiter diese Annahme dahin, daß er dieses Anfangsfeld als elektrostatisches annimmt.

Ob diese Annahme mehr als eine mathematische, zur Präzision der Lösung nötige Randbedingung ist, erscheint sehr fraglich. Hat es wirklich einen physikalischen Sinn, von einem gegebenen Anfangszustand zu sprechen, besonders bei stationären Bewegungen? Ist wirklich in der Natur solch ein Anfangszustand gegeben, welcher direkt oder indirekt experimentell nachweisbar wäre[4])?

Wenn man dagegen bedenkt, daß wir für die Existenz von nichtstrahlenden Bahnen, wenn auch ziemlich indirekte, jedoch genügend zwingende Beweise haben, so liegt der Gedanke nahe, die Problemstellung umzukehren, d. h., man fasse die Strahlungslosigkeit von beschleunigten Bewegungen als eine Art „Randbedingung" (wenn man diesen Ausdruck in diesem Sinne gebrauchen kann, vielleicht besser einfach „Bedingung") und suche solche Integrale der Feldgleichungen zu bestimmen, welche dieser Bedingung genügen.

In gleicher Weise können wir als Bedingung die Existenz von periodischen Lösungen bei nicht nichtperiodischen Elektronenbewegungen ansehen.

Dies soll in folgendem unser leitender Gedanke sein. Wir werden zeigen, daß die gestellten Aufgaben eine Lösung besitzen. Jedoch muß es sofort hervorgehoben werden, daß wir nicht beabsichtigen, in

[1]) Recherches critiques sur l'électrodynamique générale. Ges. Werke, S. 332—339.
[2]) Theory of electrons. Note 4, S. 233. 2. Aufl. Leipzig, Teubner, 1916.
[3]) Theorie der Elektrizität 2, § 6—7, 1920.
[4]) Vgl. W. Ritz, l. c., S. 336.

dieser Abhandlung die allgemeinsten Lösungen der Aufgabe zu geben.

Es muß noch folgendes bemerkt werden: In letzter Zeit wurde mehrmals der Versuch gemacht, nicht nur retardierte, sondern auch voreilende Potentiale zu benutzen.

Allgemeine Betrachtungen darüber sind von H. Tetrode[1]) veröffentlicht worden. G. Nordström[2]) hat gezeigt, daß dabei die Dämpfungsglieder in den Bewegungsgleichungen eines beschleunigten Elektrons wegfallen, daß also dasselbe keine Energie ausstrahlt. Eingehender ist diese Frage von Leigh Page[3]) untersucht worden. Auch F. J. v. Wiśniewsky hat eine mögliche strahlungslose Lösung der Feldgleichungen angegeben[4]).

Es hat auch vor kurzem K. Lanczos[5]) gezeigt, daß bei der Annahme der Geschlossenheit des Raumes, welche die Randbedingungen im Unendlichen beseitigt, sich solche Lösungen der Wellengleichung ergeben, bei welchen der zeitliche Verlauf des Feldes von demjenigen der Erregungsfunktion ganz verschieden ist.

Einzeln betrachtet, können also die oben aufgestellten Aufgaben, nämlich die Existenzbeweise von nichtstrahlenden Lösungen und von periodischen Lösungen bei nichtperiodischer Erhaltungsfunktion, als erledigt angesehen werden. Die Lösungen dieser Aufgaben sind aber miteinander gar nicht verknüpft. Nach der Nordström-Leigh Pageschen Theorie könnte das Elektron überhaupt niemals strahlen. Würde man, um diese Schwierigkeit zu umgehen, in gewissen Fällen etwa nur retardierte Potentiale, in anderen auch die voreilenden gebrauchen, so würden sich Diskontinuitäten im Felde ergeben, welche sehr schwerwiegend ins Gewicht fallen.

Wir werden dagegen zeigen, daß man solche Lösungen der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen herstellen kann, welche überall stetig sind, im Unendlichen verschwinden und dabei folgende Eigenschaften besitzen: sie stellen nichtstrahlende Lösungen dar, welche kontinuierlich in ein monochromatisches Strahlungsfeld übergehen, unabhängig von der Gestalt der Erregungsfunktion, und dieses Feld geht wiederum kontinuierlich in ein neues nichtstrahlendes über.

---

1) ZS. f. Phys. **10**, 317, 1922.
2) Proc. Amst. **22**, 145, 1920.
3) Phys. Rev. **24**, 296, 1924.
4) ZS. f. Phys. **27**, 102, 1924.
5) ZS. f. Phys. **32**, 56, 1925.

§ 1. **Verschiedene mathematische Formulierungen des Problems.** Wir beschäftigen uns zunächst mit dem ersten Teile der Aufgabe, d. h. mit nichtstrahlenden Bewegungen. Um zu einer scharfen mathematischen Formulierung des Problems zu gelangen, müssen wir uns darüber klar werden, welche Züge der durch die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen ausgedrückten Theorie für die Existenz der Strahlung maßgebend sind.

Aus den Feldgleichungen

$$\operatorname{curl} H = \frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\varrho v}{c}, \tag{I}$$

$$\operatorname{curl} E = -\frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t}, \tag{II}$$

$$\operatorname{div} E = \varrho, \tag{III}$$

$$\operatorname{div} H = 0, \tag{IV}$$

$$F = \varrho\left(E + \frac{1}{c}[vH]\right), \tag{V}$$

von welchen die ersten vier die Relation zwischen E, H, ϱ und v, und die fünfte den Ausdruck für die Kraft F pro Volumeneinheit angeben, leitet man durch bekannte Umformung folgende Gleichung ab:

$$\int\limits_V (\varrho v, E)\, d\tau - \frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{2}\int\limits_V (E^2 + H^2)\, d\tau = \int\limits_S c\,[EH]_n\, dS. \tag{1}$$

Es bedeutet dabei $d\tau$ das Volumenelement $dx\,dy\,dz$, und dS das Flächenelement einer geschlossenen Fläche S, welche das betrachtete Volumen V abgrenzt. Die zwei ersten Integrale sind über das ganze Volumen V zu erstrecken, während das letzte über die ganze Begrenzungsfläche S zu erstrecken ist.

Da nun das erste Integral die durch die Kraftwirkung des Feldes auf die Ladungen hervorgerufene Arbeitsleistung ist, während $\frac{1}{2}(E^2 + H^2)$ als Energiedichte aufgefaßt wird, so stellt (1) den Energiesatz dar, wenn man $c[EH]$ als den Energiefluß durch die Flächeneinheit auf S deutet.

Es befinde sich innerhalb des betrachteten Volumens ein irgendwie bewegtes Elektron. Ist nun das letzte Integral von (1) nicht gleich Null, so wird aus dem Volumen V durch die Fläche S Energie ausströmen. Allgemein kann dabei auch das erste und das zweite Integral von Null verschieden sein. Es wird also eine Arbeitsleistung an der Ladung stattfinden, welche die Bewegung des Elektrons verändern wird, sowie eine Veränderung der Feldenergie im Volumen V. Wie diese zwei Veränderungen sich gegeneinander verhalten, ist a priori nicht einzusehen.

Alles wird von der Gestalt der Funktionen ϱ und ϱv abhängen, und davon, wie sich daraus das Feld bestimmt, d. h. von der Gestalt der angenommenen Lösungen der Feldgleichungen.

Man kann nicht, z. B. die Existenz solcher Lösungen a priori leugnen, bei welchen das erste Integral von (1) stets Null bleibt und die Energiestrahlung in den Außenraum nur auf Kosten des zweiten Integrals stattfindet, indem etwa die Feldenergie asymptotisch zur Null strebt. Nur eine besondere mathematische Untersuchung könnte diese Frage entscheiden.

Wenn sich eine solche Lösung als möglich ergebe, würde sie vielleicht der neuen Bohrschen Annahme entsprechen, nach welcher die Elektronen in den stationären Bahnen strahlen und doch ihre Bewegung unverändert bleibt. Es würde dies aber in unserem Falle unter strenger Aufrechthaltung des Energieprinzips geschehen, im Gegensatz zu Bohrs Theorie. Es ist sogar möglich, daß man eine physikalische Deutung der Verweilzeiten derart gewinnt. Das Elektron wird nämlich auf seiner stationären Bahn dauernd verbleiben, solange ein bestimmter Energievorrat im Volumen V noch vorhanden ist; und wenn dieser eine gewisse minimale Größe erreicht, wird das Elektron einen Sprung ausführen, durch welchen der erwähnte Energievorrat des Volumens V sozusagen „erneut“ wird.

In gleicher Weise kann man aus dem Verschwinden des dritten Integrals in (1), noch nicht auf das Verschwinden der beiden ersten schließen. Das Nichtverschwinden des ersten Integrals bedeutet aber das Vorhandensein einer Arbeitsleistung, welche die Bewegung des Elektrons verändert. Es wäre also vom Standpunkt der Feldgleichungen allein denkbar, daß, obwohl das Elektron auch nicht ins „Unendliche“ strahlt, es doch seine Energie in das Volumen V ausstrahlt.

Es kann ja eigentlich auch eine positive Arbeitsleistung denkbar sein, welcher eine Art „spontaner“ Absorption durch das Elektron der Energie seines eigenen Feldes entsprechen würde.

Betrachtet man überhaupt die ganze Energie des Elektrons rein elektromagnetisch, so sind natürlich alle erwähnten Strahlungsmöglichnur eine Umordnung der Energie im Felde. So ist es aber dann auch bei der eigentlichen Strahlung, und der Unterschied besteht nur darin, daß in einem Falle diese Umordnung in einem endlichen Gebiet, im anderen Falle im ganzen unendlichen Raume stattfindet.

Um also einen Anschluß an die Bohrsche Atomtheorie in ihrer ursprünglichen Form zu erhalten, müssen wir nach solchen Lösungen der



Gleichungen (I) bis (IV) suchen, bei welchen nicht nur keine Ausstrahlung ins Unendliche stattfindet, sondern auch keine Arbeitsleistung vorhanden ist, das Elektron also „ungestört“ sich bewegt. Man kann dann, dem Gesagten gemäß, unser Problem derart formulieren:

A. Wir suchen solche Lösungen der Gleichungen (I) bis (IV), welche überall räumlich und zeitlich stetig sind, stetige Ableitungen nach den Koordinaten und Zeit besitzen, im Unendlichen verschwinden und folgenden Bedingungen genügen:

Es sei S eine Kugel vom Halbmesser R, welcher so groß gewählt ist, daß alle Ladungen innerhalb der Kugel liegen. Außerhalb S und auf S selbst soll also überall $\varrho = 0$ sein.

a) Es soll nun für jedes Zeitmoment t das Integral

$$\int [EH]_n \, dS, \tag{2}$$

erstreckt über die ganze Kugelfläche oder über jede andere mit ihr konzentrische und vom größeren Halbmesser verschwinden.

b) Es soll das Volumenintegral

$$\int (\varrho v, E) \, d\tau, \tag{3}$$

erstreckt über das ganze von S umschlossene Volumen, für jedes t verschwinden.

Man kann aber auch eine andere Formulierung B aufstellen, in welcher a) dasselbe bleibt, anstatt b) aber die Forderung c) des Verschwindens von

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \int (E^2 + H^2) \, dt \tag{4}$$

für jedes t gemacht wird.

Die in A bzw. B enthaltenen Bedingungen a) und b) bzw. c) sind zwar genügend für die Existenz nichtstrahlender Bewegungen, jedoch keinesfalls notwendig. Ist z. B. die Erregungsfunktion sowie das Feld zeitlich periodisch, so konnte man von einer „durchschnittlichen Strahlungslosigkeit“ reden, indem man anstatt des Verschwindens von (2) und (3) bzw. (2) und (4) für jedes Zeitmoment t deren Verschwinden im Durchschnitt für die gesamte Periode T fordert.

Für diesen Fall vereinfacht sich insbesondere die Formulierung B, denn die Gesamtänderung der Feldenergie während der ganzen Periode, nämlich

$$\int_t^{t+T} dt \frac{d}{dt} \int_V \frac{1}{2} (E^2 + H^2) \, d\tau = \int_V \frac{1}{2} (E^2 + H^2) \, d\tau \Big|_t^{t+T}, \tag{5}$$

ist für ein beliebiges periodisches Feld stets gleich Null.

Wir kommen daher zu einer dritten Formulierung C, welche folgendermaßen lautet:

d) Das Feld soll periodisch sein von der Periode T, und es soll dabei der Ausdruck

$$\int_t^{t+T} dt \int_V (\varrho v, E)\, d\tau \tag{6}$$

verschwinden.

Ein dem Ausdruck (2) entsprechender Durchschnittswert verschwindet dann bei einem periodischen Felde stets.

Da, wie schon erwähnt, wir hier die Allgemeinheit nicht anstreben, legen wir unseren weiteren Untersuchungen die Formulierung C zugrunde. Zuvor aber noch einige allgemeine prinzipielle Betrachtungen.

Das Verschwinden des Integrals (3) ist gleichbedeutend mit dem Verschwinden der Arbeitsleistung, welche ein Elektron auf sich selbst ausübt. Eine nähere Betrachtung über den Ursprung dieser Selbstreaktion zeigt sofort dessen engen Zusammenhang mit den retardierten Potentialen.

Das Auftreten von Kräften, welche ein Elektron auf sich selbst ausübt, ist eine Folge des Versagens des Gesetzes von Wirkung und Gegenwirkung, welches Versagen für die Elektronentheorie charakteristisch ist und ihren Ursprung in der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Kraft hat, zusammen mit der Annahme, daß Kräfte nur auf Ladungen, nicht aber auf das freie Feld oder den „Äther" wirken.

Befindet sich nämlich ein Elektron, welches wir etwa als starr annehmen[1]), in ungleichförmiger Bewegung und betrachten wir irgend zwei Punkte desselben, so sieht man sofort ein, daß in einem gegebenen Zeitmoment die Kraft, welche der erste Punkt auf den zweiten ausübt, nicht der Kraft gleich ist, welche dieser zweite Punkt auf den ersten ausübt. Denn allgemein waren die Wirkungen, welche im gegebenen Zeitmoment jede den entsprechenden Punkt erreicht, zu verschiedenen vorhergehenden Zeiten ausgesandt. Im Moment des Aussendens hatten die entsprechenden Punkte verschiedene Geschwindigkeiten gehabt, und es sind daher auch die Wirkungen verschieden.

Würden sich die Kräfte momentan ausbreiten, so würden je zwei Punkte eines Elektrons, da sie im gegebenen Augenblick dieselbe Bewegung ausführen, stets aufeinander gleiche Kräfte ausüben. Die Summe

---

[1]) Dies ist allgemein keine prinzipielle Einschränkung.



aller Kräfte, welche die Teile eines Elektrons aufeinander ausüben, würde verschwinden. Es würde dann nicht nur keine Veränderung der Energie des Elektrons durch „Selbstwirkung" geben, sondern auch keine elektromagnetische Masse.

Diese Betrachtungen gelten aber nicht für ein System von Elektronen, welche alle verschiedene Geschwindigkeiten besitzen. Denn wegen der Abhängigkeit der elektrodynamischen Kraft von der Geschwindigkeit wird auch bei unendlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit die Gesamtkraft nicht allgemein verschwinden. Sogar bei nicht rein translatorischer Bewegung eines Elektrons mußten Einschränkungen bestehen.

Für ein beliebig translatorisch bewegtes Elektron würde man jedenfalls das Verschwinden von (3) durch Annahme einer unendlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit erreichen können.

Es sieht zuerst befremdend aus, in einer Feldtheorie unendliche Geschwindigkeiten anzunehmen, und so einigermaßen zu den Fernwirkungen zurückkehren. Jedoch muß man beachten, daß, was der Fernwirkungsvorstellung zugrunde liegt, nicht die unendliche Geschwindigkeit der Kräfteausbreitung ist, sondern das Übertragen von Wirkungen ohne Zwischenmedium durch „Nichts". Wer etwa zu sehr an rein mechanische Modelle gewöhnt ist und sich die Elektronen etwa durch elastische Schnüre verbunden denkt, kann sich unschwer auch anstatt Schnüre absolut starre Stäbe vorstellen, welche jede Wirkung momentan übertragen. Wir erhalten derart eine Art „unendlich schneller Nahewirkung". Auf die Möglichkeit von Lösungen der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen, welche solchen unendlich großen Ausbreitungsgeschwindigkeiten entsprechen, soll in einer anderen Abhandlung eingehender zurückgekehrt werden[1]).

Hier aber fassen wir eine andere Möglichkeit ins Auge. Ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Störungen auch endlich, so kann man doch nicht a priori schließen, daß ein Elektron auf sich selbst Kräfte ausüben wird, und daß (3) von Null verschieden ist. Alles wird vielmehr davon abhängen, wie sich das Feld aus der Ladung und Stromverteilung bestimmt.

Nun kann man durch Addition an die retardierten Potentiale einer beliebigen Lösung der homogenen (für das ladungsfreie Feld gültigen) Maxwellschen Gleichungen sehr verschiedenartige Lösungen der in-

[1]) Vgl. jedenfalls K. Lanczos, l. c., und ZS. f. Phys. **32**, 135, 1925. Besonders Fußnote S. 147—148.



homogenen erhalten. Es würde nicht allzuschwer sein, zu einem gegebenen Strahlungsfeld ein anderes Strahlungsfeld mit entgegengesetzt gerichteter Strahlung derart zu addieren, daß das erhaltene Gesamtfeld strahlungslos wird. Es muß aber beachtet werden, daß eine Lösung der homogenen Maxwellschen Gleichungen eindeutig bestimmt ist, wenn die Feldgrößen in einem bestimmten Moment für alle Punkte des Raumes gegeben sind, mit der Forderung des Verschwindens im Unendlichen. Wir müssen daher die zu einer gewissen Zeit zu addierende Lösung der homogenen Gleichungen derart bestimmen, daß die Gesamtlösung kontinuierlich in ein monochromatisches Strahlungsfeld und dann wieder in ein strahlungsloses übergeht, und derart die in der Einleitung erwähnte Eigenschaft besitzt.

§ 2. Konstruktion von nichtstrahlenden Lösungen. Wir fassen das von der Kugel S umschlossene System der Felderreger (Elektron bzw. mehrere) ins Auge, und betrachten zuerst dasjenige Feld, welches durch retardierte Potentiale dargestellt wird. Ist dann die Verteilung der Felderreger innerhalb der Kugel S als Funktion der Koordinaten und Zeit bekannt, so sind auch die entsprechenden Größen E_i und H_i innerhalb der Kugel und auch ihre Werte $\overline{E_i}$ und $\overline{H_i}$ auf der Oberfläche S für jedes Zeitmoment gegeben sowie auch die Größe (3) für das Innere der Kugel S. Das über die ganze Kugeloberfläche erstreckte Integral von $[\overline{E_i}\,\overline{H_i}]_n$ wird allgemein von Null verschieden sein und der Gesamtenergiestrom nach außen weisen.

Für die Größen E_i und H_i erhält man durch bekannte Umformungen aus (I) bis (IV) folgende Gleichungen[1]):

$$\nabla^2 E_i - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E_i}{\partial t^2} = \operatorname{div}\varrho + \frac{1}{c^2}\frac{\partial(\varrho v)}{\partial t}, \tag{7}$$

$$\nabla^2 H_i - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 H_i}{\partial t^2} = -\frac{1}{c}\operatorname{curl}(\varrho v). \tag{8}$$

Bezeichnen wir die rechten Seiten von (7) bzw. (8) durch $u(x, y, z, t)$ und $w(x, y, z, t)$, so ist die den retardierten Potentialen entsprechende Lösung von (7) bzw. (8) dargestellt durch

$$E_i(x, y, z, t) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{u(x', y', z', t - r/c)}{r}\,dx'\,dy'\,dz' \tag{9}$$

und

$$H_i(x, y, z, t) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{w(x', y', z', t - r/c)}{r}\,dx'\,dy'\,dz', \tag{10}$$

$$r = \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}. \tag{11}$$

---

[1]) H. A. Lorentz, l. c., S. 233.

Dabei sind x, y, z die Koordinaten des Aufpunktes; x', y', z' die des Integrationselements. Im folgenden werden wir für eine Funktion von t, in der t durch $t - r/c$ ersetzt ist, in üblicher Weise eckige Klammer gebrauchen, also $u(x', y', z', t - r/c) = [u]$.

Nun suchen wir zu den Lösungen der inhomogenen Gleichungen (7) und (8) solche Lösungen der entsprechenden homogenen hinzuzufügen, daß die Summe der Bedingung C genügt.

Zu diesem Ende bedienen wir uns des folgenden Kunstgriffes:

Wir denken uns innerhalb einer Kugelschale S_f vom inneren Halbmesser $R' > R$ fiktive Ladungen und Ströme verteilt, welche auch periodische Funktionen der Zeit sind, von der Periode T. Bezeichnen wir diese fiktiven Erreger und alle auf sie gezogenen Größen durch den Index f, so haben wir für das von ihnen hervorgerufene Feld die Ausdrücke

$$E_f = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{[u_f]}{r} \, dS_f, \tag{12}$$

$$H_f = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{[w_f]}{r} \, dS_f, \quad dS_f = \text{Volumenelement der Kugelschale.} \tag{13}$$

Wie man sich durch direkte Differentiation überzeugt, genügen E_f und H_f überall außerhalb der Schale S_f den homogenen Gleichungen:

$$\nabla^2 E_f - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E_f}{\partial t^2} = 0, \tag{14}$$

$$\nabla^2 H_f - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 H_f}{\partial t^2} = 0. \tag{15}$$

Sie genügen ihnen also auch auf der Oberfläche und im Innern von S. In diesem Gebiet, welches wir durch J bezeichnen, genügt also $E_i + E_f = E$ den inhomogenen Gleichungen (7) und (8). Dasselbe gilt von $H_i + H_f = H$. Wir wollen nun zeigen, daß es stets möglich ist, u_f und w_f so zu wählen, daß im Gebiet J, E stets der Bedingung C genügt.

Wir müssen also haben:

$$\int_t^{t+T}\int_V dt\,(\varrho v, E_i + E_f)\, d\tau = 0 \tag{16}$$

oder

$$\int_t^{t+T} dt \int_V (\varrho v, E_i)\, d\tau = -\int_t^{t+T} dt \int_V (\varrho v, E_f)\, d\tau. \tag{17}$$

Zuerst bemerken wir, daß, wenn ϱ, ϱv und also u und w sowie auch u_f und w_f endliche stetige periodische Funktionen der Zeit sind, dies auch gilt für die Ausdrücke

$$\int (\varrho v, E_i)\, d\tau \quad \text{und} \quad \int (\varrho v, E_f)\, d\tau. \tag{18}$$

Es ist nämlich unter den gemachten Voraussetzungen jede der Funktionen ϱv, u, w usw. in eine absolut und gleichmäßig konvergente Fourierreihe entwickelbar. Es ist also

$$\varrho v = \sum_{n=1}^{n=\infty} a_n (x, y, z)\, e^{i n \omega t}, \tag{19}$$

$$u = \sum_{n=1}^{n=\infty} b_n (x, y, z)\, e^{i n \omega t}, \tag{20}$$

$$w = \sum_{n=1}^{n=\infty} c_n (x, y, z)\, e^{i n \omega t}, \tag{21}$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T}. \tag{22}$$

Das erste Integral (18) kann man dann, zufolge (9), (19) und (20), so schreiben:

$$\int \cdots \int \frac{\left(\sum a_n (x, y, z) e^{i n \omega t}\right) \left(\sum b_n (x', y', z') e^{i n \omega (t - r/c)}\right)}{r}\, dx\, dy\, dz\, dx'\, dy'\, dz'. \tag{23}$$

Multiplizieren wir nun die beiden Summen im Integranden, so erhalten wir

$$\int \cdots \int \frac{\sum p_n (x, y, z, x', y', z')\, e^{i n \omega t}}{r}\, dx\, dy\, dz\, dx'\, dy'\, dz', \tag{24}$$

wobei gesetzt ist

$$\left.\begin{aligned} p_0 &= a_0 b_0, \\ p_1 &= a_0 b_1 e^{-(i \omega r)/c} + a_1 b_0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ p_n &= a_0 b_{n-1} e^{-i (n-1) \omega r/c} + a_1 b_{n-2} e^{-i (n-2) \omega r/c} + \cdots + a_n b_0. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Wegen der absoluten Konvergenz von (19) und (20) ist auch die Reihe im Integranden von (24) absolut konvergent. Da ferner für eine vorgeschriebene kleine Größe ε bei genügend großem n a_n, b_n und daher auch p_n kleiner als ε sind, unabhängig von den Variabeln x, y, z, x' y', z', so ist die Reihe im Integrand von (24), als Funktionenreihe dieser Variabeln betrachtet, gleichmäßig konvergent und gestattet daher eine

gliederweise Integration nach diesen Variabeln. Wir können also (24) auch so schreiben:

$$\left.\begin{array}{c}\sum\int\cdots\int\frac{p_n e^{in\omega t}}{r}\,d\tau\,d\tau' = \sum\int\cdots\int\frac{p_n}{r}\,(d\tau\,d\tau')\,e^{in\omega t},\\ d\tau = dx\,dy\,dz, \quad d\tau' = dx'\,dy'\,dz'.\end{array}\right\} \tag{26}$$

Damit die rechtsstehende Fourier-Reihe konvergiert, ist es notwendig und hinreichend[1]), daß ihre Koeffizienten

$$f_n = \int\cdots\int\frac{p_n}{r}\,d\tau\,d\tau'$$

mit wachsendem n gegen Null konvergieren. Daß dies tatsächlich der Fall ist, sieht man sofort ein. Man kann nämlich f_n auch so schreiben:

$$f_n = \int_V d\tau\int_V\frac{p_n}{r}\,d\tau'.$$

Nun stellt

$$\int_V\frac{p_n}{r}\,d\tau' \tag{27}$$

das Newtonsche Potential in einem Punkte des Gebietes J dar, welches durch eine in J verteilte Massendichte p_n hervorgerufen ist. Konvergiert mit wachsendem n p_n gegen Null, so konvergiert auch (27) gegen Null. Da außerdem (27) überall im Gebiet J endlich und stetig ist, so konvergiert auch f_n gegen Null.

Es läßt sich also das erste Integral (18) in eine konvergente trigonometrische Reihe entwickeln, und ist daher eine periodische Funktion der Zeit mit der Periode $T = 2\,\pi/\omega$.

Ganz ähnlich wird der entsprechende Satz für das zweite Integral (18) bewiesen.

Nun läßt es sich jetzt leicht beweisen, daß die Wahl der fiktiven Erregungsfunktionen u_f und w_f immer so gemacht werden kann, daß (17) erfüllt ist. Das erste Integral von (17) ist eine Konstante, welche wir mit K bezeichnen wollen. Das zweite sei eine andere Konstante K'. Multiplizieren wir nun unsere fiktiven Ladungsdichten ϱ_f mit einem konstanten, aber zuerst willkürlichen Faktor k, so sieht man sofort ein, daß dann auch u_f und w_f, also auch E_f mit demselben Faktor k behaftet werden. Es wird daher die Größe des zweiten Integrals (17) gleich $k\,K'$.

---

[1]) Vgl. etwa E. Picard, Traité d'analyse **1**. 251, Seconde Edit. Paris, Gautier-Villars, 1901.

Ist also K' von vornherein nicht gleich $-K$, so hat man nur $k = -K/K'$ zu setzen, um (17) zu genügen.

Das Verfahren würde aber versagen, falls $K' = 0$ ist. Dies kann aber nur bei bestimmter Art der Funktionen ϱ_f, $\varrho_f v_f$ bzw. u_f und w_f stattfinden. Liegt also solch ein Fall vor, so hat man nur für u_f und w_f etwas andere Funktionen von Ort und Zeit zu wählen, um das identische Verschwinden von K' zu vermeiden.

Ist nun die Wahl von u_f und w_f endgültig getroffen, so sind E_f und H_f und damit auch ihre Werte auf S, $\overline{E}_f$ und $\overline{H}_f$ bekannt, sowie deren Ableitungen nach der Normale zu S:

$$\frac{\partial \overline{E}_f}{\partial n} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \overline{H}_f}{\partial n}.$$

$E = E_i + E_f$ und $H = H_i + H_f$ sind also stetige Funktionen der Koordinaten und der Zeit, welche im ganzen Gebiet J den Gleichungen (7) bzw. (8) genügen und auf der Oberfläche S gegebene Wert $\overline{E} = \overline{E}_i + \overline{E}_f$, $\overline{H} = \overline{H}_i + \overline{H}_f$ haben, während ihre Normalableitungen auch die gegebenen Werte

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial n} = \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial n} + \frac{\partial \overline{E}_f}{\partial n} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \overline{H}}{\partial n} = \frac{\partial \overline{H}_i}{\partial n} + \frac{\partial \overline{H}_f}{\partial n} \tag{27a}$$

annehmen.

Zufolge einer Verallgemeinerung[1]) des zuerst von Kirchhoff[2]) aufgestellten bekannten Satzes, sind dann die Werte von E und H folgenderweise in jedem Punkte des Gebietes J ausgedrückt[3]):

$$\left.\begin{aligned} E = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{[u]}{r}\,d\tau + \frac{1}{4\pi}\int\Bigg(\frac{1}{r}\left[\frac{\partial \overline{E}}{\partial n}\right] - \frac{\partial (1/r)}{\partial n}[\overline{E}] \\ + \frac{1}{cr}\frac{\partial r}{\partial n}\left[\frac{\partial \overline{E}}{\partial t}\right]\Bigg)dS \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

und

$$\left.\begin{aligned} H = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{[w]}{r}\,d\tau + \frac{1}{4\pi}\int\Bigg(\frac{1}{r}\left[\frac{\partial \overline{H}}{\partial n}\right] - \frac{\partial (1/r)}{\partial n}[\overline{H}] \\ + \frac{1}{cr}\frac{\partial r}{\partial n}\left[\frac{\partial \overline{H}}{\partial t}\right]\Bigg)dS. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

---

1) H. A. Lorentz, l. c. S. 233.

2) Wied. Ann. **18**, 663, 1883.

3) Es muß folgendes beachtet werden: die Kirchhoffsche Darstellung (28) und (29) gilt, wie aus ihrer Ableitung sofort einzusehen ist, nur unter der Voraussetzung, daß eine Lösung tatsächlich existiert, welche der inhomogenen Wellengleichung genügt, überall mit den ersten und zweiten Ableitungen endlich und stetig ist und auf der Grenze des Gebietes gegebene Werte annimmt. Der Existenzbeweis ist für zylindrische Wellen durch die Arbeiten von V. Volterra (Acta Math. **18**, 1894) und d'Adhémar (Rendic. Circ. Math. Palermo **20**, 1905) erbracht. Für den hier betrachteten Fall von vier unabhängigen Variabeln

Fassen wir nun dieselben Ausdrücke ins Auge, nehmen aber jetzt den Aufpunkt beliebig an, d. h. nicht nur im Innern des Gebietes J, sondern auch außerhalb desselben. Formal ändert dies an den Ausdrücken (28) und (29) nichts. Fassen wir also zwei Funktionen E und H ins Auge, welche im ganzen Raum durch die Ausdrücke (28) und (29) dargestellt sind, so sind sie stetige Funktionen der Koordinaten und Zeit mit stetigen ersten Ableitungen, welche im Unendlichen verschwinden und den Gleichungen (7) und (8), also auch (I) bis (IV) genügen. Da innerhalb J dabei auch die Bedingung C erfüllt ist, so stellen sie strahlungslose Lösungen der Gleichungen (I) bis (IV) dar. Es ist leicht einzusehen, daß sie periodische Funktionen der Zeit sind, von der Periode T. Für eine beliebige geschlossene Fläche S', welche S umschließt, wird dabei stets der Durchschnittswert der Poyntingschen Energieströmung pro Periode Null sein. Denn fassen wir das durch S und S' begrenzte Volumen ins Auge und wenden darauf Gleichung (1) an, so finden wir, daß der Durchschnittswert des ersten Integrals wegen der Abwesenheit von Ladungen Null ist; der Durchschnittswert des zweiten wegen der Periodizität des Feldes verschwindet, der Durchschnittswert des dritten also auch gleich Null sein muß. Da letzterer aus zwei den Flächen S und S' entsprechenden Teilen zusammengesetzt ist, und ersterer verschwindet, so verschwindet auch der zweite.

Bei diesen Betrachtungen waren die Funktionen ϱ und ϱv als endlich, stetig und periodisch in der Zeit, im übrigen aber ganz beliebig angenommen.

§ 3. Monochromatische Strahlung. Nun betrachten wir jetzt den anderen Fall. Die Erregungsfunktionen sollen endlich und stetig, sonst aber ganz beliebig sein. Es soll aber jetzt das Feld von einer gewissen Entfernung ab eine monochromatische Strahlung von beliebig vorgegebener Frequenz ν darstellen.

Zu diesem Ende fassen wir wieder als Hilfsmittel fiktive Erregungsfunktionen u_f' und w_f' ins Auge, doch versetzen wir sie jetzt ins

gilt aber ein analoges Existenztheorem allgemein nicht (vgl. J. Hadamard, Acta Math. **31**, 333, 1908; auch seine „Leçons sur la propagation des ondes", S. 330, 1903). Es sind auch die Werte der Funktionen auf der Oberfläche und deren Normalableitungen nicht unabhängig voneinander (W. Voigt, Kompendium der Theoretischen Physik **1**, 374, 1895).

In dem von uns betrachteten Falle können wir ruhig (28) bzw. (29) anwenden, weil wir zuvor schon eine Lösung herstellten, welche den nötigen Bedingungen genügt. Zu diesem Ende, die Existenzfrage zu umgehen und den Gebrauch des Kirchhoffschen Ausdruckes streng zu rechtfertigen, bedürfen wir auch eigentlich der etwas komplizierten Einführung der fiktiven Erreger.

Innere von J. Wir wählen sie dabei derart, daß die Summen $u_i + u'_f$ und $w_i + w'_f$ einem harmonischen Oszillator (Dipol) von der Frequenz ν entsprechende Funktionen werden. Es sind also

$$E'_f,\ H'_f,\ \overline{E}'_f,\ \overline{H}'_f,\ E = E'_f + E_i,\ H = H'_f + H_i,$$

$$\overline{E} = \overline{E}_i + \overline{E}'_f,\ \overline{H} = \overline{H}_i + \overline{H}'_f,\ \frac{\partial \overline{E}}{\partial n} = \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial n} + \frac{\partial \overline{E}'_f}{\partial n}$$

und

$$\frac{\partial \overline{H}}{\partial n} = \frac{\partial \overline{H}_i}{\partial n} + \frac{\partial \overline{H}'_f}{\partial n}$$

bekannt. Außerhalb J sind also E und H Lösungen der homogenen Gleichungen, welche eine Dipolstrahlung darstellen und auf S gegebene Werte annehmen.

Wir fassen jetzt E'_f und H'_f außerhalb J ins Auge. Sie genügen auch den homogenen Gleichungen und nehmen mit ihren Normalableitungen auf S bekannte Werte

$$E'_i;\quad H'_f;\quad \frac{\partial \overline{E}'_f}{\partial n},\quad \frac{\partial \overline{H}'_f}{\partial n}$$

an. Es gilt also außerhalb J:

$$E'_f = \frac{1}{4\pi}\int\left(\frac{1}{r}\left[\frac{\partial \overline{E}'_f}{\partial n}\right] - \frac{\partial(1/r)}{\partial n}[\overline{E}'_f] + \frac{1}{cr}\frac{\partial r}{\partial n}\left[\frac{\partial \overline{E}'_f}{\partial t}\right]\right)dS, \tag{30}$$

$$H'_f = \frac{1}{4\pi}\int\left(\frac{1}{r}\left[\frac{\partial \overline{H}'_f}{\partial n}\right] - \frac{\partial(1/r)}{\partial n}[\overline{H}'_f] + \frac{1}{cr}\frac{\partial r}{\partial n}\left[\frac{\partial \overline{H}'_f}{\partial t}\right]\right)dS. \tag{31}$$

Betrachten wir jetzt zwei Funktionen E^* und H^*, welche durch (30) und (31) gegeben sind, mit dem Unterschied, daß jetzt der Aufpunkt im Innern von J liegt. Aus der formalen Ähnlichkeit solcher Funktionen mit den hingeschriebenen E'_f und H'_f schließen wir, daß E^* und H^* Lösungen der homogenen Gleichungen (14) und (15) sind, und auf der Oberfläche S die Werte

$$\overline{E}'_f \cdot \overline{H}'_f,$$

haben, während ihre Ableitungen die Werte

$$\frac{\partial \overline{E}'_f}{\partial n};\quad \frac{\partial \overline{H}'_f}{\partial n}$$

annehmen.

Innerhalb J genügen daher $H = H_i + H^*$ und $E = E_i + E^*$ den inhomogenen Gleichungen (7) und (8) und nehmen mit ihren Normalableitungen auf S die Werte

$$\left.\begin{aligned} \overline{E} &= \overline{E}_i + \overline{E}'_f; & \overline{H} &= \overline{H}_i + \overline{H}'_f; \\ \frac{\partial \overline{E}}{\partial n} &= \frac{\partial \overline{E}'_i}{\partial n} + \frac{\partial \overline{E}'_f}{\partial n}; & \frac{\partial \overline{H}}{\partial n} &= \frac{\partial \overline{H}'_i}{\partial n} + \frac{\partial \overline{H}'_f}{\partial n} \end{aligned}\right| \tag{32}$$

an. Wie wir gesehen haben, nehmen aber dieselben Werte auf S auch die Funktionen

$$E = E_i + E'_f \quad \text{und} \quad H = H_i + H'_f, \tag{33}$$

welche außerhalb J den homogenen Gleichungen genügen, an. Fassen wir also jetzt zwei Funktionen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ ins Auge, welche innerhalb J entsprechend $E_i + E^*$ und $H_i + H^*$ gleich sind, außerhalb aber entsprechend E und H von (33), so sehen wir, daß $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ überall mit ihren ersten Ableitungen stetig sind, im Unendlichen verschwinden, und den inhomogenen Gleichungen (7) bzw. (8) genügen. Außerhalb S stellen dabei $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ eine monochromatische Wellenstrahlung von der Frequenz ν dar.

§ 4. Zusammenhang der beiden Lösungen. Nun haben wir noch den letzten Schritt zu tun, und zu beweisen, daß die in § 2 erhaltene strahlungslose Lösung in die in § 3 erhaltene kontinuierlich übergehen kann.

Wir denken uns fiktive Erregungsfunktionen jetzt sowohl innerhalb wie außerhalb J verteilt. Den zum Äußern von J gehörenden Anteil derselben bezeichnen wir wie früher mit u_f und w_f; den zum Innern mit u'_f und w'_f. Nach dem Verfahren des § 2 stellen wir vermittels u_f und w_f eine Lösung her, welche jetzt natürlich nicht mehr allgemein strahlungslos sein wird. Zu dieser Lösung fügen wir nun noch die vermittelst u'_f und w'_f nach den Formeln (30) und (31) hergestellten Lösungen E'_f und H'_f, welche, wie wir gesehen haben, den homogenen Gleichungen genügen. Die so erhaltene Summe ist wiederum eine Lösung der Gleichungen (7) und (8). Wird dabei u_f und w_f gleich Null, so geht diese Lösung in

$$E_i + E^* \quad \text{und} \quad H_i + H^*$$

über, welche bei spezieller Wahl von u'_f und w'_f in die in § 3 behandelte übergeht.

Es seien nun bis zu einem gewissen Zeitmoment t_1 die fiktiven Erreger nur im Außenraum vorhanden, und genügen den Bedingungen des § 2. Es ist also bis t_1 das Feld strahlungslos. Nach t_1 gehen diese fiktiven Erregerfunktionen kontinuierlich in solche über, welche den Bedingungen des § 3 genügen. Dieser Übergang sei zurzeit t_2 vollendet. Dann ist nach t_2 das Feld dasjenige einer monochromatischen Strahlung. Während im Intervall zwischen t_1 und t_2 das Feld allgemein ziemlich kompliziert sein wird, wird es jedoch, nach dem eben Gesagten, stets den Gleichungen (7) und (8) genügen. Der betrachtete Übergang der fiktiven Erregerfunktionen kann immer auf unendlich viele Weisen geschehen.

Es bedarf nur, da das fiktive Feld auch der Kontinuitätsgleichung der Elektrizität genügen muß, daß die gesamte fiktive Ladung vor dem Übergang der gesamten fiktiven Ladung nachdem gleich ist. Dies aber kann immer gewahrt sein. Denn wenn vielleicht in den Betrachtungen des § 2 die Gesamtladung auch nicht arbiträr gewählt werden kann, so kann dies stets für die fiktiven Ladungen des § 3 geschehen; denn die Ladung des Dipols, welcher sich aus der Zusammensetzung der wirklichen Erreger mit den fiktiven ergeben soll, ist keinen Einschränkungen unterworfen.

Geschieht nun der Übergang der fiktiven Erreger kontinuierlich, so gehen auch die nach unseren Vorschriften hergestellten Lösungen kontinuierlich ineinander über. Das Intervall $t_2 - t_1$ kann dabei sehr klein sein, muß jedoch, um Kontinuität zu gewähren, endlich sein.

In ganz ähnlicher Weise kann auch der umgekehrte Übergang von der Lösung des § 3 zu derjenigen des § 2 geschehen.

Wir müssen natürlich stets daran festhalten, daß wir die Ladungen und Ströme, ϱ und ϱv, als Funktionen der Koordinaten und Zeit vollständig gegeben ansehen.

Es bedarf auch kaum betont zu werden, daß wir unseren fiktiven Erregern nicht mehr als eine reine mathematische Bedeutung geben. Sie sollten nur als Kunstgriff dienen, um das aufgestellte Problem zu lösen.

Läuft also im Bohrschen Atom ein Elektron auf einer beliebigen periodischen Bahn herum und geht dann kontinuierlich, wenn auch in sehr kurzer Zeit auf eine andere periodische Bahn über, und gebrauchen wir zur Darstellung des Feldes solch eines Elektrons der hier gegebenen Lösungen, so werden wir finden, daß das Elektron auf den Bahnen nicht strahlt, beim Übergang dagegen eine monochromatische Strahlung aussendet. Wir geraten dabei nirgends in Konflikt mit den Maxwell-Lorentzschen Gleichungen.

Wie schon betont, kann unsere Lösung keineswegs Allgemeingültigkeit beanspruchen. Wir wollen gar nicht sagen, daß sie tatsächlich die Bohrsche Quantenstrahlung darstellt. Was wir aber für erwiesen halten, ist, daß die Bohrsche Atomtheorie den klassischen Feldgleichungen nicht widerspricht.

Zum Schluß noch zwei prinzipielle Bemerkungen. Unsere Betrachtungen sagen nichts über die quantenmäßige Auszeichnung der Bahnen aus. Dies geht eigentlich über den Rahmen dieser Untersuchung hinaus. Es wäre aber vielleicht möglich, die Betrachtungen des § 2 derart zu modifizieren, daß man das durch die fiktiven Erregungs-

funktionen bestimmte Zusatzfeld derart wählt, daß sich nichtstrahlende Felder durch Addition dieses Zusatzfeldes nicht nur an ein bestimmtes Feld ergeben, sondern an eine gewisse Kategorie von durch retardierte Potentiale dargestellten Felder, welche durch quantenmäßig ausgezeichnete Elektronenbewegungen hervorgerufen sind.

Die zweite Bemerkung betrifft das folgende. Fassen wir wiederum ein Bohrsches Atommodell ins Auge, dessen Anfangs- und Endbahn gegeben sind. Da unsere Lösung für jeden Moment den Maxwell-Lorentzschen Gleichungen genügt, so gilt für sie immer der Energiesatz (1). Es muß daher während der Ausstrahlung auf das Elektron eine ganz bestimmte, der ausgestrahlten Energie entsprechende Arbeit geleistet werden, und also eine ganz bestimmte Kraft vom Felde auf das Elektron ausgeübt sein. Nun fragt es sich, ob den Bewegungsgleichungen gemäß, unter der Einwirkung dieser Kraft die Bewegung des Elektrons derart modifiziert wird, daß es tatsächlich aus der gegebenen Anfangsbahn in die gegebene Endbahn übergeht? Allgemein wird dies bei beliebig vorgeschriebener Dauer der monochromatischen Strahlung und des Übergangsprozesses des Elektrons nicht der Fall sein. Ist aber die Bewegung des Elektrons vollständig gegeben, so müssen wir, um physikalische Unmöglichkeit zu vermeiden, stets dafür sorgen, daß die gesamte ausgestrahlte Energie, welche ja von der Gestalt der Lösung abhängen wird, stets der Energiedifferenz der End- und Anfangsbahn gleich ist.

Die gemachte Bemerkung hängt damit zusammen, daß in Realität die Felderregungsfunktionen nie vorgeschrieben oder gegeben sind. Denn die Verteilung von ϱ und ϱv ist ja selbst durch die Einwirkung des Feldes auf die Ladungen gegeben. Ein System von Differentialgleichungen, welche eine gegebene physikalische Erscheinung vollständig darstellen soll, kann daher überhaupt nicht inhomogen sein. In den inhomogenen Gleichungen treten neben den von den Gleichungen selbst zu bestimmenden Funktionen, auch gegebene Funktionen auf. In Wirklichkeit sind sie aber nur annähernd als gegeben zu betrachten. Von diesem Standpunkt aus ist die Inhomogenität einer Gleichung als Merkmal seiner Unvollständigkeit anzusehen. Man müßte demgemäß das Maxwell-Lorentzsche System noch dadurch vervollständigen, daß man noch Differenzialgleichungen für ρ und ρv hinzufügt, und dann werden ϱ und ϱv nicht mehr gegeben, sondern aus dem Gleichungssystem selbst mitbestimmt.

East Pittsburgh, Pa., Research Department. Westinghouse Electric and Manufacturing Company, September 1925.



Über die Berechnung der Perihelbewegung des Merkur aus der Einsteinschen Gravitationstheorie.

Von **Paul Lazarsfeld** in Wien.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1925.)

1. Die Formel für die Perihelbewegung. — 2. Das allgemeine ds^2 des Feldes eines Zentralkörpers und seine Willkürlichkeiten. — 3. Der Schluß v. Gleichs auf Willkürlichkeit der Perihelformel (in erster Näherung). — 4. Widerlegung des Schlusses v. Gleichs. Die Perihelformel in erster Näherung invariant. — 5. Frage nach der Invarianz der Perihelformel bei beliebig hoher Näherung. Zusammenhang mit der reellen Periode einer elliptischen Funktion. — 6. Mehrdeutigkeit der Perihelformel wegen der derzeitigen Unmöglichkeit, das ds^2 festzulegen, in dem die astronomischen Beobachtungen angestellt werden. — 7. Rechnung zu den Überlegungen von § 6. — 8. Folgerungen aus der Tatsache, daß die Einsteinsche Perihelformel nicht invariant ist.

1. Die Formel für die Perihelbewegung. Wenn man die Bewegung der Planeten auf Grund des Newtonschen Gesetzes und der auf ihm aufgebauten Störungstheorie berechnet, dann kommt man bekanntlich zu Resultaten, die bis auf einen Punkt von der beobachteten Erfahrung gut bestätigt werden. Dieser Punkt ist eine säkulare Perihelvorrückung des Merkur im Betrage von 43″, für die seit ihrer Errechnung durch Leverrier und ihre Bestätigung durch Newcomb vergeblich eine Erklärung auf dem Boden der klassischen Theorie gesucht worden ist.

Es war eine der wichtigsten der eine Überprüfung durch die Beobachtung zulassenden Folgerungen aus der Einsteinschen Gravitationstheorie, daß aus ihr eine Perihelbewegung aller Planeten im Betrage von

$$\varDelta \tilde{\omega} = \frac{3\pi\alpha}{a(1-e^2)} \tag{1}$$

folgte. [Dabei ist a die große Halbachse der Bahnellipse des Planeten, e ihre numerische Exzentrizität und α eine Konstante, die sich näherungsweise als 2.94 km ergibt [1].] Nur für den Merkur hat (1) einen meßbaren Wert, und der stimmt völlig mit dem von Newcomb aus den Beobachtungen errechneten überein [2].

2. Das allgemeine ds^2 des Feldes eines Zentralkörpers und seine Willkürlichkeiten. Die Perihelformel (1) wurde zuerst von Einstein durch angenäherte Lösung der Feldgleichungen gefunden [3],

[1] M. v. Laue, Relativitätsprinzip 2. Aufl., II, S. 219, 1923.
[2] Siehe jedoch E. Grossmann, Astron. Nachr. **214**, 41, 1921.
[3] A. Einstein, Erklärung der Perihelbewegung des Merkur, Berl. Ber. 1915, S. 831.



die bekanntlich eine Hypothese über die Errechnung der Koeffizienten des Weltlinienelements

$$ds^2 = g_{ik}\, dx_i\, dx_k \tag{2}$$

aus der Massenverteilung und gewissen Grenzbedingungen sind. De Sitter[1]) fand dieselbe Formel auf anderem Wege. Nachdem bald darauf Schwarzschild die der Einsteinschen Näherung entsprechende exakte Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen gefunden hatte, wies de Sitter[2]) darauf hin, daß die allgemeine Lösung aus einer speziellen durch eine beliebige Transformation des Radiusvektors folge. Diese allgemeine Lösung lautet also in Polarkoordinaten r, ϑ, φ:

$$ds^2 = \frac{\varrho'^2}{1-\frac{\alpha}{\varrho}}\, dr^2 + \varrho^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) - \left(1-\frac{\alpha}{\varrho}\right) dx_4^2, \tag{3}$$

wobei ϱ eine willkürliche Funktion $\varrho(r)$ von r ist. Dieselbe willkürliche Funktion erscheint auch in der daraus folgenden Differentialgleichung der Bahnkurve

$$d\varphi = \frac{d\frac{1}{\varrho}}{\sqrt{\alpha\cdot\left(\frac{1}{\varrho}\right)^3 - \left(\frac{1}{\varrho}\right)^2 + \frac{h\alpha}{C^2}\frac{1}{\varrho} + \frac{l^2-h}{\varphi^2}}}. \tag{4}$$

Dabei sind h, C, l die Konstanten der drei ersten Integrale der Bewegungsgleichungen, nämlich:

$$-h = -\left(1-\frac{\alpha}{\varrho}\right)\left(\frac{dt}{ds}\right)^2 + \frac{1}{1-\frac{\alpha}{\varrho}}\left(\frac{d\varrho}{ds}\right)^2 + \varrho^2\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2,$$

$$C = r^2\frac{d\varphi}{ds}, \quad l = \left(1-\frac{\alpha}{\varrho}\right)\frac{dt}{ds}.$$

Die der Einsteinschen bzw. der de Sitterschen Näherungslösung entsprechenden strengen speziellen Lösungen gehen aus der allgemeinen hervor, wenn man

$$\varrho = r \quad \text{(Schwarzschild)}$$

bzw.

$$\varrho = \frac{\left(2r+\frac{\alpha}{2}\right)^2}{4r} \quad \text{(de Sitter)}$$

setzt.

---

[1]) W. de Sitter, Dr. Einsteins theory of gravitation, Proc. Roy. Astron. Soc. London **77**, 1916.

[2]) W. de Sitter, l. c.

3. Der Schluß Gleichs auf Willkürlichkeit der Perihelformel (in erster Näherung). Es wurde nun bald von einzelnen Forschern darauf aufmerksam gemacht, daß durch dieses Resultat die Beweiskraft der Einsteinschen Perihelformel für seine Gravitationstheorie in Frage gestellt ist. Denn die Willkürlichkeit im ds^2 läßt es noch offen, ob aus allen zulässigen ds^2 dieselbe Perihelformel folgt. Insbesondere griff in letzter Zeit Herr von Gleich[1]) die Perihelformel in mehreren Arbeiten an, weil er beweisen zu können glaubte, daß nur „rechnerische Schiebungen" ihre Mehrdeutigkeit verborgen hätten.

Zu diesem Zweck setzt er im Anschluß an das Referat von Kottler[2]) allgemein

$$ds^2 = \lambda \sum_{i=1}^{3} dx_i^2 + l\left(\sum_{i=1}^{3} x_i dx_i\right)^2 - g_{44}\, dx_4^2 \tag{5}$$

und entwickelt nach Potenzen von $\frac{\alpha}{r}$, wo $r^2 = \sum_{i=1}^{3} x_i^2$ ist:

$$g_{44} = 1 - \frac{\alpha}{r} + q\frac{\alpha^2}{r^2} + \cdots, \tag{6a}$$

$$\lambda = 1 + h\frac{\alpha}{r} + \cdots, \tag{6b}$$

$$l = \frac{j}{r^2} \cdot \frac{\alpha}{r}(1 + \cdots), \tag{6c}$$

was der bekannten Bedingung genügt, daß für $r \to \infty$ (5) in das Minkowskische ds^2 übergehen soll. (Für die Entwicklung gerade nach Potenzen von α/r gibt er allerdings keine Erklärung, über ihre Bedeutung siehe § 7.) Dann entwickelt er die Bewegungsgleichungen

$$\frac{d^2 x_i}{ds} + \left\{\begin{matrix} kl \\ i \end{matrix}\right\} \frac{dx_k}{ds}\frac{dx_l}{ds} = 0 \tag{7}$$

bis zu Gliedern von der Ordnung α/r und bekommt in eleganter Anwendung der Störungsrechnung für die Perihelverschiebung pro Umlauf:

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{\alpha\pi}{a(1-e^2)}(2 - 2q + 2h + j), \tag{8}$$

wobei α und e, a dieselbe Bedeutung haben wie in Formel (1). In (8) sieht Gleich den Beweis der Vieldeutigkeit der Einsteinschen Gravitationstheorie, weil „q keinen Einfluß auf h oder j hat".

[1]) v. Gleich, ZS. f. Phys. **28**, 329, 1924; Astron. Nachr. **222**, 49, 1924; Ann. d. Phys. **72**, 221, 1923.

[2]) Friedrich Kottler: Enzyklopädie der mathem Wissensch. **6**, 12, 1923.

4. Widerlegung des Schlusses Gleichs. Die Perihelformel in erster Näherung invariant. Die zuletzt zitierte Behauptung ist eine irrtümliche. Denn die Koeffizienten der Entwicklung in (6) sind nicht voneinander unabhängig. Sie müssen ja ebenfalls ein ds^2 bilden, das eine Lösung der Feldgleichungen des Einkörpersproblems darstellt. Um diese Bedingung rechnerisch zu verwerten, setzen wir für das g_{44} in der Entwicklung von Gleich unser $\left(1 - \frac{\alpha}{\varrho}\right)$ aus (2):

$$1 - \frac{\alpha}{\varrho(r)} = 1 - \frac{\alpha}{r} + q\frac{\alpha^2}{r^2} + \cdots; \tag{9}$$

also gilt für Gleich:

$$\varrho(r) = \frac{\alpha}{\frac{\alpha}{r} - q\frac{\alpha^2}{r^2}} + \cdots = r + q\alpha + \cdots$$

Jetzt schreiben wir noch (5) in der Form

$$ds^2 = dr^2(\lambda + r^2 l) + \lambda r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta d\varphi^2) - g_{44} dx_4^2.$$

Dann ergibt die Identifikation mit (3):

$$\lambda + r^2 l = \frac{\varrho'}{1 - \frac{\alpha}{\varrho}} = \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r} + q\frac{\alpha^2}{r^2}} = 1 + \frac{\alpha}{r} + \cdots$$

$$\lambda r^2 = \varrho^2 = r^2 + 2q\alpha r + \cdots,$$

also:

$$\lambda = 1 + 2q\frac{\alpha}{r} + \cdots \tag{10a}$$

und:

$$l = \frac{1}{r^2}\frac{\alpha}{r}(1 - 2q) + \cdots \tag{10b}$$

Und nun ergibt die Identifikation von (10) mit (6) sofort

$$h = 2q,$$
$$j = 1 - 2q$$

als diejenige Beziehung zwischen den Koeffizienten von (6), die aus den Einsteinschen Feldgleichungen folgt. Setzen wir sie in die Formel (8) ein, dann ergibt sich

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{3\alpha\pi}{a(1 - e^2)};$$

das ist aber die bekannte Perihelformel, unabhängig von der willkürlichen Entwicklung (6) bzw. (10).

5. Frage nach der Invarianz der Perihelformel bei beliebig hoher Näherung. Zusammenhang mit der reellen Periode einer elliptischen Funktion. Die durch Gleich angenommene Entwicklung des ds^2 führt also zu einer wenigstens in erster Näherung invarianten Perihelformel. Aber die von Gleich in Betracht gezogenen ds^2 stellen keineswegs alle mathematisch zulässigen dar. Deshalb und weil eine Untersuchung der Invarianz der Perihelformel über die erste Näherung hinaus, wenn auch derzeit kaum von praktischer, so doch jedenfalls von großer theoretischer Bedeutung ist, wollen wir nun diese Invarianz allgemein und streng untersuchen.

Dabei gehen wir von der Lösung aus, die bisher am genauesten untersucht worden ist, nämlich von der Schwarzschildschen, setzen also in (3) $\varrho(r) = r$. Bezeichnen wir $1/r$ durch z, dann ist die Lösung der Differentialgleichung (4) (die Gleichung der Bahnkurve) eine elliptische Funktion [1])

$$z = \frac{1}{r} = p(\varphi)$$

mit einer reellen Periode 2ω, die durch die konstanten Koeffizienten des Ausdruckes

$$\alpha z^3 - z^2 + \frac{h\alpha z}{\varphi^2} + \frac{l^2 - h}{\varphi^2} = f(z) \tag{11}$$

eindeutig bestimmt ist. Diese Periode hängt, wie die folgende Betrachtung zeigen wird, mit der Perihelverschiebung bei einem Umlauf eng zusammen [1]).

Wir wollen, um diesen Zusammenhang darzulegen, von einer einfachen kinematischen Deutung der Bahnkurve ausgehen. Die Sonne steht im Pol unseres Koordinatensystems. Der Radiusvektor, auf dem sich der Planet befindet, drehe sich mit dem Planeten gleichförmig um die Sonne. Dann pendelt der Planet auf diesem Radiusvektor periodisch zwischen zwei Werten der Zentralentfernung r_{max} und r_{min} mit einer Periode, die einer Winkeldrehung des Radiusvektors um 2ω entspricht [2]).

[1]) Die erste ausdrückliche Verwendung der Periode der elliptischen Funktion in der im Text verwendeten Art findet sich bei Droste, Proc. Amsterdam 1916, S. 179. Sie liegt aber im Prinzip natürlich schon der Einsteinschen Auswertung des elliptischen Integrals zugrunde. Neuerdings hat Herr de Jaus in der Arbeit Sur le mouvement d' une particule materielle ..., Bull. de Belg 7, fasc. 5, 1923, die hierhergehörigen Rechnungen im Zusammenhang mit einer ausführlichen Diskussion der Bahngleichung (4) durchgeführt.

[2]) Will man sich die Bewegung des Planeten nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich auf diese Weise vergegenwärtigen, so darf man sich natürlich weder die Drehung des Radiusvektors gleichförmig, noch das Pendeln des Planeten sinusförmig vorstellen. Beide Bewegungen besitzen aber im zeitlichen Verlauf dieselbe Periode.

Sind nun $2\omega - 2\pi$ und $r_{max} - r_{min}$ klein, so kann man, wie man leicht einsieht, die Bahn als die eines Punktes auffassen, der sich auf einer sich um den Brennpunkt drehenden Ellipse bewegt. Dies ist für die Planetenbewegung der Fall. Daher ist:

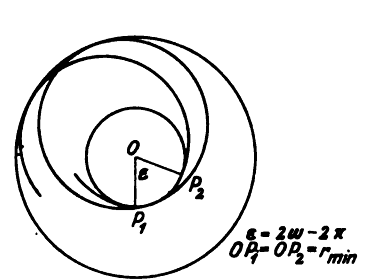
$$\varDelta \tilde{\omega} = 2\omega - 2\pi\,^{1)}. \tag{12}$$

Wir haben also, um $\varDelta \tilde{\omega}$ zu erhalten, 2ω, die Periode der elliptischen Funktion $z = p(\varphi)$, der Umkehrung von

$$\varphi = \int_{z_0}^{z} \frac{dz}{\sqrt{f(z)}},$$

zu bestimmen. Das letztere Integral läßt sich durch die Transformation

$$\frac{\alpha}{4} z = \frac{\alpha}{4r} = u + \frac{1}{12} \tag{13}$$



auf die Weierstraßsche kanonische Form

$$\varphi = \int_{u_0}^{u} \frac{du}{\sqrt{(u - e_1)(u - e_2)(u - e_3)}}$$

bringen, in der bekanntlich gilt:

$$e_1 + e_2 + e_3 = 0. \tag{14}$$

Nehmen wir, wodurch die Allgemeinheit unseres Resultats nicht berührt wird,

$$e_2 < e_3 < e_1,$$

dann ist

$$e_2 = \frac{\alpha}{r_{max}} - \frac{1}{12}, \qquad e_3 = \frac{\alpha}{r_{min}} - \frac{1}{12}. \tag{14a}$$

daraus folgt bekanntlich [2])

$$2\omega = \frac{4}{\sqrt{e_1 - e_2}} K, \quad K = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{(1 - x^2)(1 - k^2 x^2)}}, \quad k^2 = \frac{e_3 - e_2}{e_1 - e_2}: \tag{15}$$

diese Formeln, zusammen mit der Formel (12), führen wieder zur Formel (1).

---

[1]) Die Formel (12) gilt natürlich auch dann, wenn die Bahn nicht durch eine sich drehende Ellipse approximiert werden kann. Denn $\varDelta \tilde{\omega}$ ist auf jeden Fall der Winkel, den die Richtungen von der Sonne zu je einem aufeinanderfolgenden Perihelstand des Planeten einschließen.

[2]) Siehe z. B. Fricke, S. 246 der funktionentheoretischen Vorlesungen. Leipzig 1900.

6. Mehrdeutigkeit der Perihelformel wegen der derzeitigen Unmöglichkeit, das ds^2 festzulegen, in dem die astronomischen Beobachtungen angestellt werden. Durch die zuletzt verwendete Definition der Perihelvorrückung und die daraus folgende Ableitung ihres Wertes wird man leicht verleitet, durch die folgenden Betrachtungen auf die Invarianz von $\Delta \tilde{\omega}$ zu schließen:

Da jedes zulässige ds^2 aus dem Schwarzschildschen durch eine Transformation von r allein hervorgeht, so besteht diese Transformation lediglich in einer Änderung des Maßstabes der Koordinate der Zentralentfernung (der natürlich nicht konstant, sondern von dieser selbst abhängig ist). Eine solche Transformation könnte den Winkel, den die Richtungen nach zwei aufeinanderfolgenden Perihelständen bilden, nicht ändern (wenigstens nicht, solange die Transformation eindeutig ist), und man wäre daher geneigt, auf die Invarianz dieses Winkels, das ist aber auf die der Perihelvorrückung, zu schließen.

Ein solcher Schluß aber wäre falsch, denn die Frage liegt anders.

Wenn man nämlich von der geschlossenen Perihelformel ausgeht, dann droht die Mehrdeutigkeit nicht von der Transformation der Variablen r in den Gleichungen, über die man zur Formel (15) gekommen ist, sondern von dem Umstand, daß zwar viele ds^2 zulässig sind, daß aber nur aus einem von ihnen beobachtete Werte für die Perihel- und Apheldistanzen (r_{max} und r_{min}) vorliegen, und daß wir nicht wissen, in welchem der zulässigen ds^2 wir beobachtet haben. So daß also z. B. die Tatsache, daß wir unsere Beobachtungen gerade in die aus dem Schwarzschildschen ds^2 gewonnene Perihelformel einsetzen, eine durchaus voreilige und willkürliche Auszeichnung dieses Raumes ist. Denn die Analyse der tatsächlichen (empirischen) Raum-Zeitmessung ist keineswegs so weit durchgeführt, daß wir wissen können, welches ds^2 ihr zugehört [1]). Bevor eine derartige Analyse streng durchgeführt ist, können wir kein ds^2 mit dem ds^2 des Beobachtungsraumes identifizieren.

Wir müssen also versuchsweise jedes theoretisch zulässige ds^2 als das unseres Beobachtungsraumes ansehen, in die aus ihm errechnete Perihelformel unsere beobachteten r_{max} und r_{min} einsetzen und die so gewonnenen Werte miteinander vergleichen. Sie erweisen sich natürlich, wie die Rechnung zeigen wird, als verschieden.

7. Rechnung zu den Überlegungen von § 6. Zunächst können durch eine Überlegung die hier notwendigen Rechnungen sehr vereinfacht

---

[1]) Vgl. Friedrich Zerner, Über die Grundlagen der Raum-Zeitmessung der Astronomie, 1924. Astron. Nachr. **222**, 1924, Nr. 5300.



werden. Nehmen wir nämlich an, daß wir in einem ds^2 rechnen wollen (Raum A), das durch die Transformation $r = \varrho(r) \equiv T$ aus dem Schwarzschildschen ds^2 (Raum S) hervorgegangen ist, und daß wir in die aus ihm abgeleitete Perihelformel unsere Beobachtungswerte für die Perihel- und Apheldistanz einsetzen wollen; wir können dann natürlich die Rechnung statt in A in dem durch die Transformation T^{-1} aus ihm hervorgegangenen S durchführen, wenn wir nur gleichzeitig auf die $r_{\max}$ und $r_{\min}$ als auf Längen die zu T^{-1} kontragradiente Transformation T ausüben. Durch diesen Prozess werden wir aber auf die Schwarzschildsche Perihelformel (15) geführt. Doch müssen wir in sie nunmehr die transformierten Werte

$$e_i = \frac{\alpha}{4\,\varrho(r)} - \frac{1}{12},$$

die entsprechend der Formel (14) gebildet sind, einsetzen.

Da wir schließlich nur die Unterschiede der verschiedenen Werte für die Perihelformel überblicken wollen, genügt es die Werte

$$\varDelta \varDelta \tilde{\omega} = \varDelta r \frac{d}{dr}(\varDelta \tilde{\omega}) \tag{16}$$

zu untersuchen, die durch die Substitution

$$r = r + \varrho'(r)\varDelta r$$

aus (15) hervorgehen.

Aber diese Substitution unterliegt zunächst noch starken, vom physikalischen Standpunkt aus notwendigen Einschränkungen. Zunächst muß das ds^2 für $r \to \infty$ in das ds^2 der speziellen Relativitätstheorie übergehen, also $\varrho \to r$, $\varrho' \to 1$ gelten, woraus der Ansatz folgt:

$$\varrho = r + m + \frac{b}{r} + \cdot$$

Aber auch m ist beschränkt. Denn in den Koordinaten, in denen wir beobachten, gilt jedenfalls in erster Näherung die Newtonsche Theorie, d. h. es soll in erster Näherung sein:

$$1 - \frac{\alpha}{\varrho} = 1 - \frac{\alpha}{r}.$$

Daher muß m von der Größenordnung α sein. Somit sind von allen Transformationen des Radiusvektors nur solche physikalisch möglich, die

$$\varrho = r + q\alpha + \cdots$$

bzw.

$$\varDelta r = q\alpha$$

ansetzen, wobei α natürlich die Größenordnung des zweiten Gliedes rechts andeuten soll.

Um zu (16) zu kommen, werden wir ansetzen können: Nach (13)

$$\Delta u = -\frac{\alpha}{4r^2}\Delta r = -q\frac{\alpha^2}{4r^2},$$

also nach (14a)

$$\Delta e_3 = -\frac{q\alpha^2}{4r^2_{\min}},$$

$$\Delta e_2 = -\frac{q\alpha^2}{4r^2_{\max}}.$$

Nach (14)

$$\Delta e_1 = -\Delta e_2 - \Delta e_3 = \frac{q\alpha^2}{4}\left(\frac{1}{r^2_{\max}} + \frac{1}{r^2_{\min}}\right).$$

Das Legendresche Normalintegral K [Formel (15)] läßt sich bekanntlich entwickeln als:

$$K = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} + \frac{1}{2}k^2\int_0^1 \frac{x^2\,dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{8}k^2.$$

Also ist

$$\Delta k = \frac{\pi}{8}\Delta k^2 = \frac{\pi}{8}\Delta\left(\frac{e_3-e_2}{e_1-e_2}\right) = \frac{\pi}{8}\frac{(e_1-e_2)(\Delta e_3-\Delta e_2)-(e_3-e_2)(\Delta e_1-\Delta e_2)}{(e_1-e_2)^2}.$$

Schließlich ist:

$$\Delta\frac{1}{\sqrt{e_1-e_2}} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta e_1-\Delta e_2}{\sqrt{(e_1-e_2)^3}}.$$

Als Zahlenwerte stehen uns für den Merkur zur Verfügung:

$$r_{\max} \sim 7\,.\,10^7\ \text{km}, \qquad \alpha \sim 3\ \text{km}.$$
$$r_{\min} \sim 5\,.\,10^7\ \text{km},$$

Daher ist:

$$e_3 - e_2 \sim \frac{1}{2}10^{-8}, \qquad \Delta e_3 - \Delta e_2 \sim -\frac{q}{2}10^{-15},$$

$$e_1 - e_2 \sim \frac{1}{4}, \qquad \Delta e_1 - \Delta e_2 \sim \frac{q}{5}10^{-14},$$

$$\frac{1}{\sqrt{e_1-e_2}} \sim 2.$$

Wir erhalten also:

$$\Delta\Delta\tilde{\omega} \sim q\left[-\frac{4\pi}{5}10^{-14} + \pi\,10^{-15} + 10^{-22}(\cdots)\right]. \tag{17}$$

Da aber die jährliche Perihelvorrückung von der Größenordnung 10^{-7} ist, bedeutet (17), daß in zweiter Näherung der Wert der Perihel-

bewegung, wie sie aus der Einsteinschen Theorie errechnet werden kann, von der verwendeten Substitution $\varrho = r + q\alpha$ abhängig ist.

8. Folgerungen aus der Tatsache, daß die Einsteinsche Perihelformel in zweiter Näherung nicht invariant ist. Mit dem Resultat des vorigen Paragraphen verschwindet die prinzipielle Beweiskraft eines irgendwie herausgegriffenen Wertes für die Einsteinsche Gravitationstheorie; umgekehrt, aber die Richtigkeit dieser Theorie schon vorausgesetzt, kann die Übereinstimmung eines solchen Wertes mit der Erfahrung ein wichtiges Stück für die Bestimmung des ds^2 unseres Beobachtungsraumes sein.

Die Übereinstimmung der Werte aus der Einsteinschen und der de Sitterschen Lösung erweist sich als Näherungsresultat, das in zweiter Näherung nicht mehr gilt.

Die Übereinstimmung der Theorie mit den Beobachtungen im Planetenraum hängt also davon ab, ob die Perihelverschiebung des Merkur wirklich gerade 43″ ist; eine Verschiebung von 29″ z. B., wie sie Grossmann, l. c., aus den Beobachtungen errechnet hat, könnte aus den Einsteinschen Feldgleichungen nicht abgeleitet werden. Denn Formel (17) zeigt, daß zur Erklärung dieser Verschiebung ein so außerordentlich großes q anzunehmen wäre, daß damit an anderer Stelle, z. B. vielleicht beim Keplerschen Gesetz, die Übereinstimmung mit der Erfahrung durchbrochen würde. Die einmalige Festsetzung des Maßstabes auf dem Radiusvektor muß aber natürlich alle Erscheinungen bei allen Planeten des Sonnensystems erklären können [1]).

Abgesehen also von der Frage, ob nicht überhaupt erst die ganzen Bewegungen des Planetensystems nichteuklidisch durchgerechnet werden müßten [1]), kann auch die Perihelbewegung des Merkur beim jetzigen Stand unserer Beobachtungsgenauigkeit kein Argument für oder gegen die Einsteinsche Gravitationstheorie sein.

Ich danke schließlich Herrn Prof. Kottler für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Dr. Zerner für seine Ratschläge bei der Ausführung.

[1]) Painlevé, C. R. **173**, 884 ff., 1921.

Über die kurzwelligen Schwingungen von Quecksilberdampf enthaltenden Elektronenröhren [1]).

Von N. Kapzov in Moskau.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Es werden die kurzwelligen elektrischen Schwingungen untersucht, die in den Schaltungen von Barkhausen und Kurz, sowie von Gill und Morell, in einer Elektronenröhre bei Anwesenheit von Quecksilberdampf entstehen. Kontrollversuche an mit der Pumpe verbundenen, durch flüssige Luft gekühlten Röhren sind ausgeführt worden. Besondere Röhren verschiedener Anoden- und Gitterdurchmesser sind gebaut worden. Der Bereich der Versuchsbedingungen, bei denen die Schwingungen entstehen, und das Vorhandensein von Schwingungen verschiedener Art werden festgestellt. Es wird die Abhängigkeit der Wellenlänge λ von dem Dampfdruck p, der Gitterspannung E_g, dem Emissionsstrom Je und der Schaltungsart untersucht. ($\lambda\, t$)-Kurven-Scharen, bei denen die anderen Faktoren als Parameter dienen, werden aufgezeichnet. Die beobachteten Wellenlängen sind um etwa 20 bis 30 Proz. kleiner als die nach der Formel von Scheibe für die betreffenden Röhren berechneten. Dieser Umstand und der Verlauf der $\lambda\, t$-Kurven lassen sich qualitativ durch die Wirkung der positiven Raumladung, die sich in der Umgebung des Gitters bildet, sowie durch die Berücksichtigung der negativen Raumladung in der Umgebung des Glühfadens erklären.

I. Einleitung. Seitdem Barkhausen und Kurz [2]) gezeigt haben, daß man mittels einer zylindrischen Elektronenröhre kurzwellige elektrische Schwingungen erzeugen kann, wenn das Gitter eine hohe positive Spannung besitzt, während die Anode die Spannung Null oder eine negative Spannung hat, sind mehrere Arbeiten erschienen, in denen entweder die nach der Methode von Barkhausen und Kurz hergestellten Schwingungen zur Lösung verschiedener experimentellen Aufgaben verwandt [3]), oder die Ursachen und Bedingungen der Entstehung dieser Schwingungen untersucht worden sind [4]). Die Ergebnisse dieser Arbeiten enthalten manche Widersprüche. So ist die theoretische Deutung der Schwingungen, die Gill

[1]) Eine vorläufige Mitteilung über die in vorliegender Arbeit beschriebenen Erscheinungen wurde auf dem IV. Russischen Physikertag — Leningrad, September 1924 — vorgetragen.

[2]) H. Barkhausen und K. Kurz, Phys. ZS. **21**, 1, 1920.

[3]) L. Bergmann, Ann. d. Phys. **67**, 13, 1922; Cl. Schaefer und J. Merzkirch, ZS. f. Phys. **18**, 173, 1923; Cl. Schaefer und K. Wilmsen, ZS. f. Phys. **24**, 345, 1924; R. Bock, ZS. f. Phys. **31**, 534, 1925.

[4]) E. W. B. Gill and J. H. Morell, Phil. Mag. **44**, 161, 1922 [deutsch: Jahrb. d. drahtl. Telegr. **21**, 33, 1923] und Phil. Mag. **49**, 369, 1925; L. L. Nettleton, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 353, 1922 — refer. Jahrb. d. drahtl. Telegr. **21**, 359, 1923; Silintenkewitsch, Telegrafia i Telefonia bes Provodow (russisch) Nr. 18, S. 18, 1923; G. Breit, Journ. Franklin Inst. **197**, 355, 1924; A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 54, 1924.

und Morell gegeben haben, von den Ansichten von Barkhausen und Kurz gründlich verschieden. In engem Zusammenhang mit dieser Deutung behaupten Gill und Morell, daß mit ein und derselben Röhre und denselben Spannungen an den Elektroden Schwingungen verschiedener Wellenlänge durch Veränderung des außerhalb der Röhre befindlichen schwingenden Systems erzeugt werden können, während nach Barkhausen und Kurz und nach Scheibe die Wellenlänge allein von der inneren Beschaffenheit der Röhre und den angelegten Spannungen abhängt und von den Zuleitungsdrähten, Antennen und anderen Einzelheiten der Schaltung gänzlich unabhängig ist. Ein anderer krasser Widerspruch ist folgender: nach den Angaben Nettletons erzeugte seine Röhre nur dann kurzwellige Schwingungen, wenn der Druck der Restgase in der Röhre nicht unter $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg sank. Scheibe aber behauptet auf Grund sorgfältiger Druckmessungen, daß bei seinen Versuchen der Druck der Restgase bei der Erzeugung der Schwingungen etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg betrug.

Daß der Gasinhalt einer Röhre einen starken Einfluß auf die Schwingungen haben muß, wenn auch der Gasinhalt nicht unbedingt die Ursache der Schwingungen zu sein braucht, wie es Nettleton meint, war einleuchtend. Es war auch sehr plausibel, daß manche Einzelerscheinungen, die in verschiedenen Arbeiten erwähnt sind, sowie eine gewisse Unregelmäßigkeit, die bei der Erzeugung von Schwingungen mit Röhren verschiedener Herkunft im hiesigen Laboratorium beobachtet wurde, durch einen verschieden großen oder veränderlichen Druck der Restgase erklärt werden können. Auf Grund dieser Überlegungen wurde die vorliegende Untersuchung über den Einfluß von Quecksilberdampf auf die Entstehung der Schwingungen vorgenommen, und zwar bei Benutzung der Schaltung von Barkhausen und Kurz, sowie auch der von Gill und Morell, während ein vor kurzem erschienener Aufsatz von Fr. Grechowa[1]) sich mit derselben Frage bezüglich der von ihr benutzten Schaltung beschäftigt[2]).

Vorversuche. Die ersten Versuche zeigten, daß die ganze Erscheinung der Schwingungen bei Anwesenheit von Hg-Dampf einen ziemlich komplizierten Charakter hat und daß die Schwingungen in verschiedene Typen zerfallen, von denen einige restlos beim Einfrieren des Hg-Dampfes,

---

[1]) M. T. Grechowa, ZS. f. Phys. **35**, 59, 1925.

[2]) Teilweise verdankt diese Untersuchung ihre Entstehung dem Umstande, daß sehr kleine Röhren, die vom Verfasser für die Erzeugung sehr kurzer Schwingungen hergestellt waren, hartnäckig nicht schwingen wollten.

d. h. bei Kühlung der Röhre mit einer Kohlensäureschnee-Äthermischung oder mit flüssiger Luft, verschwinden, andere aber trotz sorgfältiger Entgasung und Kühlung bestehen bleiben, daß also für den einen Typ die Behauptung Nettletons, für den anderen die Behauptung Scheibes richtig ist. Es zeigte sich auch, daß bei Anwesenheit von Hg-Dampf Schwingungen bei viel niedrigeren Gitterspannungen zu erhalten sind. Und zwar setzten sie ausnahmslos ein, wenn bei Steigerung der Gitterspannung der Punkt der Charakteristik erreicht wurde, in welchem letztere wegen der Zerstreuung der negativen Raumladung durch die Hg-Ionen steil aufwärts läuft.

II. Die Apparatur. Die angewandten Röhren hatten alle zylindrische Anode und ein zylindrisches Gitter. Es wurden russische Verstärkungsröhren (Typ Bogoslowsky), hauptsächlich aber im hiesigen Laboratorium besonders für diese Arbeit vom Verfasser gebaute Röhren benutzt. Nähere Angaben über die Dimensionen der für die Versuche verwandten Röhren sind in Tabelle 1 zu finden. Die letzte Spalte der Tabelle gibt die Länge der Zuleitungsdrähte im Innern der Röhre: von der Anode bis zur Austrittsstelle, Punkt a (Fig. 2), an.

Tabelle 1.

Nummer der Röhre	Durchm. des Glühfadens $2\,r_0$ cm	Durchm. des Gitters $2\,r_g$ cm	Durchm. des Anod.-Zyl. $2\,r_a$ cm	Länge des Anod.-Zyl. d cm	Länge der inneren Zuleit.-Drähte k cm	
13	0,012	0,25	0,7	1,4	9	
14	0,012	0,25	0,5	1,4	8	
15	0,012	0,20	0,35	1,1	7	
19	0,012	0,25	0,5	1,4	7	
20	0,005	0,4	0,95	1,5	$8^1/_2$	Bogoslowsky-
21	0,0085	0,4	0,95	1,5	$8^1/_2$	Röhren
24	0,012	0,6	1,4	2,2	9	
25	0,012	0,6	1,25	2,2	$7^1/_2$	
27	0,012	0,6	1,15	2,2	10	
28	0,012	0,75	1,75	2,2	$11^1/_2$	

Röhren 20 und 21 (Verstärkungsröhren) hatten ein Gitter aus spiralförmig gewundenem Nickeldraht, etwa 0,2 mm Durchmesser. In den übrigen Röhren bestand das Gitter aus einem zylindrischen, maschenartig geflochtenen Netz aus Molybdändraht, 0,1 mm Durchmesser bei Nr. 13, 14, 15, 19 und 0,18 mm Durchmesser bei Nr. 24, 25, 27 und 28. Das flüssige Quecksilber befand sich in einem Seitenansatz A der Röhre (Fig. 1) und wurde erst nach dem Entgasen der Glasteile (Ofen 450°) durch Überdestillieren des Hg aus dem Ansatz B eingeführt, wonach

Ansatz B nebst Röhrchen r abgeschmolzen wurde. Während der üblichen Entgasung der Anode und des Gitters durch Elektronenbombardement (bei höchstmöglicher Heizung des Glühfadens und 500 Volt Anoden- bzw. Gitterspannung) war der Ansatz A in eine Kohlensäureschnee-Äther-Kältemischung dauernd eingetaucht. Die Entgasung wurde als beendigt angesehen, wenn das Mac Leodsche Manometer bei einer zehnfachen Belastung der Elektroden im Vergleich zu den Betriebsbedingungen „Klebvakuum" zeigte.

Während der Messungen wurde die ganze Röhre in einen Behälter mit Wasser eingetaucht, so daß nur das Ende des Röhrenkolbens, wo die Zuleitungen heraustraten, aus dem Wasser hervorragte. Diese Art, die

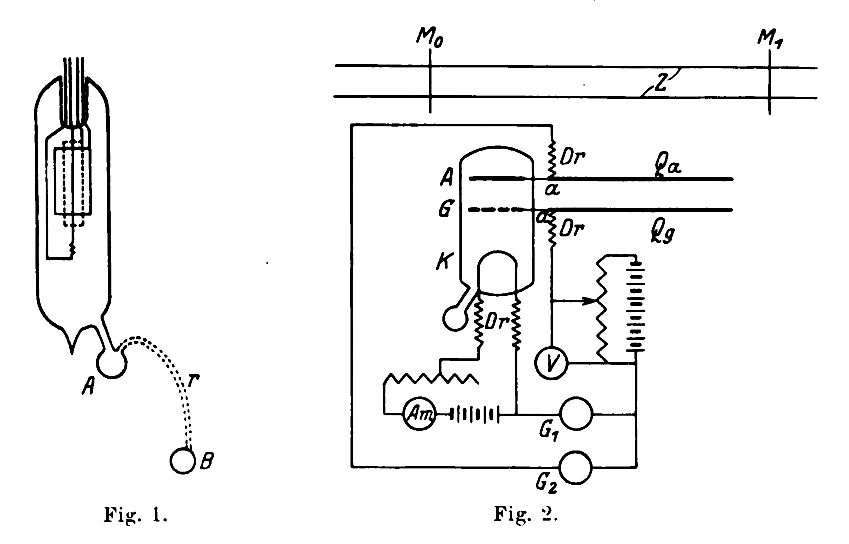


Fig. 1. Fig. 2.

Temperatur des flüssigen Quecksilbers zu regulieren, erwies sich als vorteilhafter gegenüber dem Kühlen des Ansatzes A allein, weil im letzteren Falle beim Übergang von höheren zu niedrigeren Beobachtungstemperaturen sich das Hg teilweise auf den Wänden der Röhre außerhalb A kondensierte und in den nächstfolgenden Versuchen diese Wände eine andere Temperatur als A hatten, wodurch der Hg-Dampfdruck nicht mehr der bei A gemessenen Temperatur entsprach und die Beobachtungsresultate viel unregelmäßiger wurden.

Die Röhren wurden ohne Sockel gebraucht, um die einfachsten Bedingungen und die kurzmöglichsten Zuleitungsdrähte zu haben. Die gebrauchten Schaltungsschemata sind in Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Die Schaltungen II, III und IV (Fig. 3) sind durch dieselben Batterien

Potentiometer, Zuleitungsdrähte usw. wie Schaltung I (Fig. 2) ergänzt zu denken. Die Schaltung I entspricht dem Schaltungsschema von Barkhausen und Kurz und von Scheibe, Schaltung IV der von Gill und Morell. In den Vorversuchen war in die Schaltung noch ein zweites Potentiometer eingefügt, welches die Spannung E_a der Anode von minus einigen Volt bis plus einige Volt gegenüber dem negativen Ende des Glühfadens zu variieren erlaubte. Es zeigte sich dabei, daß eine geringe positive Spannung der Anode einen starken Einfluß auf die Erzeugung von Schwingungen hatte: es wurden z. B. bei einigen Röhren Schwingungen bei solchen übrigen Betriebsbedingungen beobachtet, bei welchen

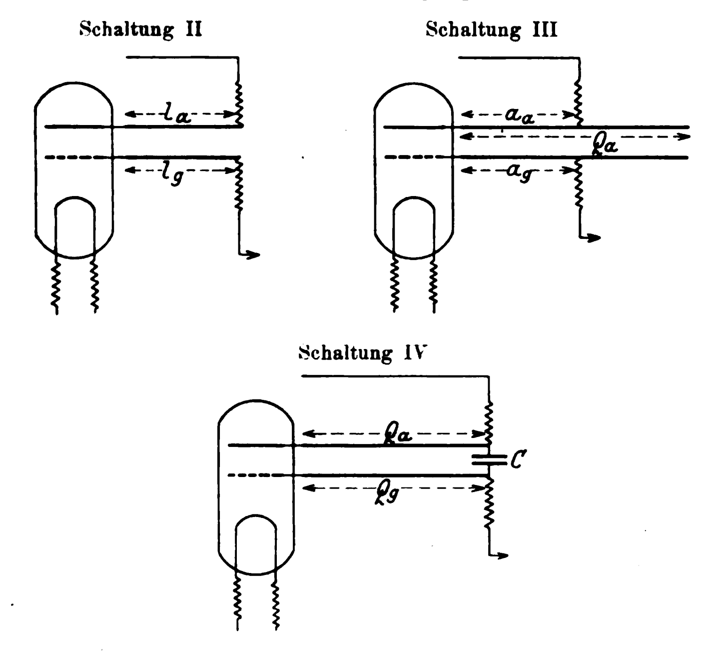


Fig. 3.

sie bei $E_a = 0$ fehlten. Bei den Hauptversuchen aber wurde die Spannung der Anode immer auf Null, d. h. gleich der Spannung des negativen Endes des Glühfadens gehalten, da bei der Kompliziertheit der Erscheinung die Einführung der Anodenspannung als eines neuen veränderlichen Faktors nicht wünschenswert erschien.

Das Galvanometer G_2 diente zur Messung des Anodenstromes J_a, G_1 des gesamten Emissionsstromes J_e. In den Hauptversuchen wurde als G_1 ein Präzisions-Milliamperemeter von Siemens & Halske benutzt, da es darauf ankam, den Emissionsstrom genau konstant zu halten.

Der Heizstrom wurde an einem Normal-Millivoltamperemeter von Hartmann & Braun, 1 Skalenteil bei benutztem Nebenschluß 0,002 Amp., abgelesen. Als Voltmeter V diente ein Normal-Millivoltmeter von Hartmann & Braun mit Vorschaltwiderstand. An V wurde der Spannungsunterschied zwischen Gitter und negativem Ende des Glühfadens E_g abgelesen. Dieses E_g ist in vorliegender Arbeit ohne Korrektion auf den Spannungsabfall längst Glühdraht (4 bis 6 Volt Spannungsabfall in einzelnen Fällen), Kontaktpotential usw. angegeben, da es auf den absoluten Wert der Gitterspannung nicht ankam, sondern nur auf dessen Änderungen. Dr sind Drosseln (Spule etwa 8,5 mm Durchmesser, eine Schicht etwa 180 Windungen 0,5 mm dicken isolierten Kupferdrahtes), die nach den im hiesigen Laboratorium gewonnenen Erfahrungen eine genügende Sperre für die kurzen Wellen bilden und deren Anwendung sich als notwendig erwiesen hat. Z ist ein System Lecherscher Drähte mit den Brücken M_0 und M_1 (Messingscheiben 18 cm Durchmesser), mittels deren die Wellenlänge in üblicher Weise bestimmt wurde. Parallel zu M_1 ist ein Thermoelement (Konstantandraht und Eisendraht von je 0,02 mm Durchmesser) eingeschaltet, welches mit einem Drehspul-Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun, (1 Skt. etwa $1 \cdot 10^{-8}$ Amp.) verbunden ist. Q_a und Q_g sind abnehmbare „Antennen“, deren Länge variiert werden kann. In der Gillschen und Morellschen Schaltung (IV) sind die parallel verlaufenden Drähte Q an ihrem Ende durch einen Kondensator C von 0,25 mF verbunden. Die Entfernung $Q - Z$ konnte bei allen Schaltungen variiert werden, um die Kopplung zwischen primärem und sekundärem System der Intensität der Schwingungen in einzelnen Fällen anzupassen.

III. Die Versuche. 1. Allgemeines. Bei der Spannung der Anode Null ist das Vorhandensein eines Anodenstromes, der dasselbe Vorzeichen wie der Gitterstrom hat, ein entscheidendes Merkmal für das Bestehen von Schwingungen[1]). Dieses Merkmal ist weit empfindlicher als die Beobachtung der Schwingungen, die in den Lecherschen Drähten induziert werden. Ein Teil der Versuche bestand demnach in der Aufnahme der $J_a\,E_g$-Charakteristik unter verschiedenen Bedingungen. Dabei wurde in allen Fällen auch die $J_e\,E_g$-Charakteristik aufgenommen. Diese Beobachtungen lieferten Angaben über den Bereich der (E_g, t) Bedingungen, unter welchen die Schwingungen bei gegebener Schaltung auftreten. Der Vergleich dieser Beobachtungen mit den Wellenlängenbestimmungen erlaubte die Einteilung der Schwingungen in verschiedene Typen. Es erwies

[1]) Siehe schon H. Barkhausen und K. Kurz. l. c., S. 1.

sich, daß einzelnen „Buckeln" der $J_a E_g$-Kurve eine bestimmte, wenn auch mit den übrigen Bedingungen veränderliche Wellenlänge entsprach.

Um sicher zu sein, daß keine anderen in der Röhre möglicherweise vorhandenen Gasreste als Hg-Dampf die beobachteten Erscheinungen hervorriefen oder beeinflußten, wurden Kontrollversuche mit Röhren, die von der Pumpe nicht abgeschmolzen waren, vorgenommen. Es wurden dazu die Röhren Nr. 19 und 21 benutzt: vor jeder Beobachtungsreihe wurden die Elektroden neu entgast. Die Resultate ergaben sich als genau dieselben, wie nach dem Abschmelzen der Röhren. Ein anderes Merkmal für das Fehlen fremder Gase bot der Verlauf der Charakteristik $J_e E_g$ bei Kühlung des Ansatzes A mit flüssiger Luft, dabei wurde jedesmal alles Quecksilber sorgfältig durch vorsichtiges Erwärmen von den Glaswänden der Röhre entfernt.

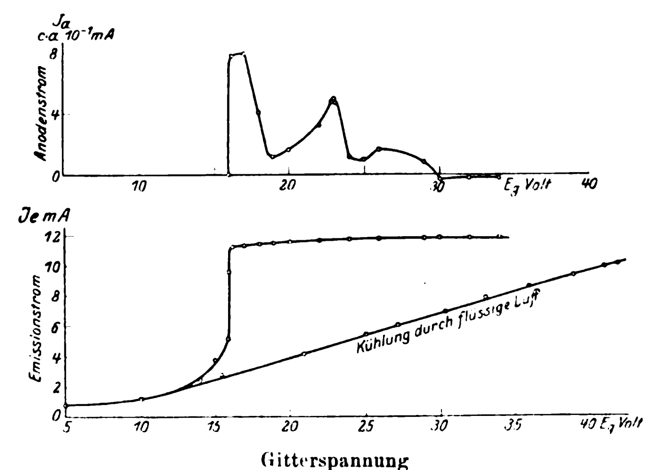
Die Wellenlänge der Schwingungen erwies sich als stark vom Druck p des Hg-Dampfes in der Röhre abhängig. Deshalb mußten beim Variieren von E_g, J_e usw. vergleichende Versuche bei möglichst derselben Temperatur t der Röhrenwände angestellt werden. Die Zahlenangaben von p, die für die entsprechenden Temperaturen in den Tabellen und bei den Kurven angegeben sind, sind der Arbeit von Hill[1]) entnommen. Ferner zeigte es sich, daß bei verschiedenen p die Abhängigkeit des λ von E_g, J_e usw. eine verschiedene war. Um ein richtiges und anschauliches Bild der Abhängigkeit der Wellenlänge λ von allen Faktoren zu haben, wurden deshalb λt-Kurven aufgenommen, bei denen einer der übrigen Faktoren von Kurve zu Kurve verändert wurde.

Die Schärfe der Maxima, der steilere oder flachere Verlauf der Resonanzkurven im System LL war unter verschiedenen Betriebsbedingungen ein und derselben Röhre ein verschiedener. Besonders verflachten sich die Resonanzkurven bei Annäherung an die Stellen kleinster J_a und bei Betriebsbedingungen, unter welchen die Röhre „aufleuchtete" (siehe weiter unten).

2. Der Bereich der Schwingungen. Wie erwähnt, entstehen die Schwingungen noch vor dem Erreichen des Sättigungsstromes im Punkte der Charakteristik $J_e E_g$, wo letztere steil emporsteigt. Diesem Anstieg entspricht auch ein steiler Anstieg der $J_a E_g$-Kurve. Als Beispiele mögen die Kurven der Fig. 4 dienen. Dem ersten „Buckel" (a) folgt nach Überschreiten eines Minimums ein zweiter Buckel (b). Die Wellenlänge, welche den Punkten des Buckels (b) entspricht, ist ungefähr (aber nicht

[1]) Ch. F. Hill, Phys. Rev. **20**, 259, 1922.

genau) halb so kurz wie die Wellenlänge, welche dem ersten Buckel (*a*) entspricht. Die Entstehung dieser „kurzen Wellen" hängt in starkem Maße von den äußeren Schaltungsbedingungen ab. Bei der Röhre Nr. 21 gelang es, bei gleichen sonstigen Bedingungen die „lange Welle" oder die „kurze Welle" durch die bloße Veränderung der Längen l_a, l_g in der Schaltung II (Fig. 3) hervorzurufen. Im Übergangsfalle konnte man sogar gleichzeitig beide hierauf bezüglichen Maxima im System *Z*, wenn auch schwach ausgeprägt, auffinden. Bei einigen Röhren und Schaltungen fehlte der Buckel (*b*); aber jedesmal, wenn er da war, war die entsprechende Wellenlänge viel kürzer als beim Buckel (*a*).

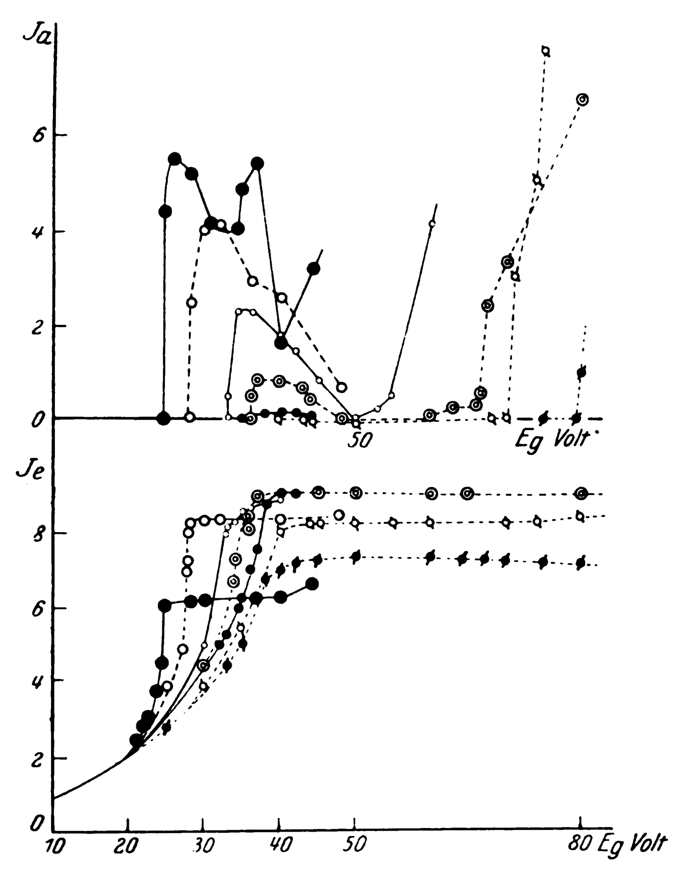


Röhre Nr. 24. Schaltung I, $t = +23^0$ C, $p = 2{,}24 \cdot 10^{-3}$ mm Hg.

Fig. 4.

Bei Erhöhung des Dampfdruckes (der Temperatur) verschoben sich der Anfang des ersten Buckels und das Minimum — eventuell die Einsattelung zwischen dem ersten und zweiten — nach der Seite kleinerer E_g. Die Breite des Buckels (*a*) wurde dabei immer kleiner, bis er schließlich verschwand. Bei Erniedrigung von *t* wurden die Schwingungen schwächer, das Maximum von J_a wurde kleiner und schließlich — Röhren mit kleinem Gitter- und Anodendurchmesser — verschwand der Buckel (*a*) durch Abflachung bei einer Temperatur nicht weit von 0°. Bei Röhren mit größerem Durchmesser von Gitter und Anode ließen sich die Schwingungen bis zu tieferen Temperaturen verfolgen, so daß das Verschwinden des Buckels außerhalb des Beobachtungsbereiches lag. Die kleinste der untersuchten Röhren Nr. 15 zeigte Schwingungen nur von

+ 22° C und höher an und dann auch nur bei starkem Heizen. Einige der J_a E_g-Kurven sind als Beispiel in den Fig. 5 und 6 dargestellt. In Tabelle 2 sind für einige Röhren die kleinsten Spannungen von E_g angegeben, bei denen die Schwingungen bei bestimmten Temperaturen einsetzten.

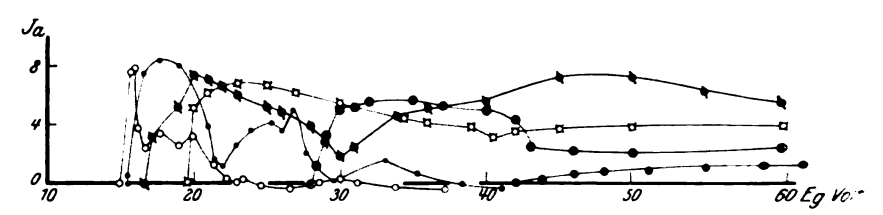


Röhre Nr. 13, Schaltung I.

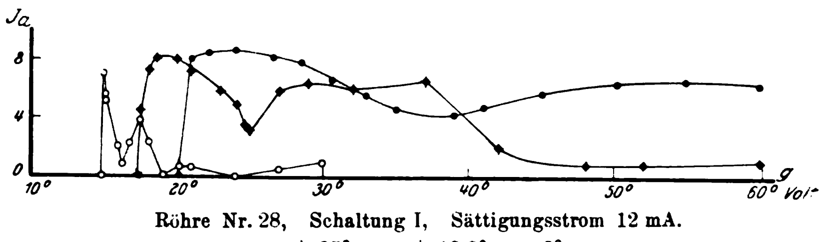
● + 18° C, ○ + 17°, ∘ + 8°, ◎ + 5°, • + 3°, ◻ + 1°, ◆ — 15°.

Fig. 5.

Das Bestehen der Schwingungen bei einem gegebenen E_g und veränderlichem t ist aus den J_a t-Kurven ersichtlich, deren einige in Fig. 7 vorgeführt sind. In den J_a t-Kurven haben wir auch einen ersten Buckel, dem das größere λ entspricht, und einen nächstfolgenden mit dem kürzeren λ.

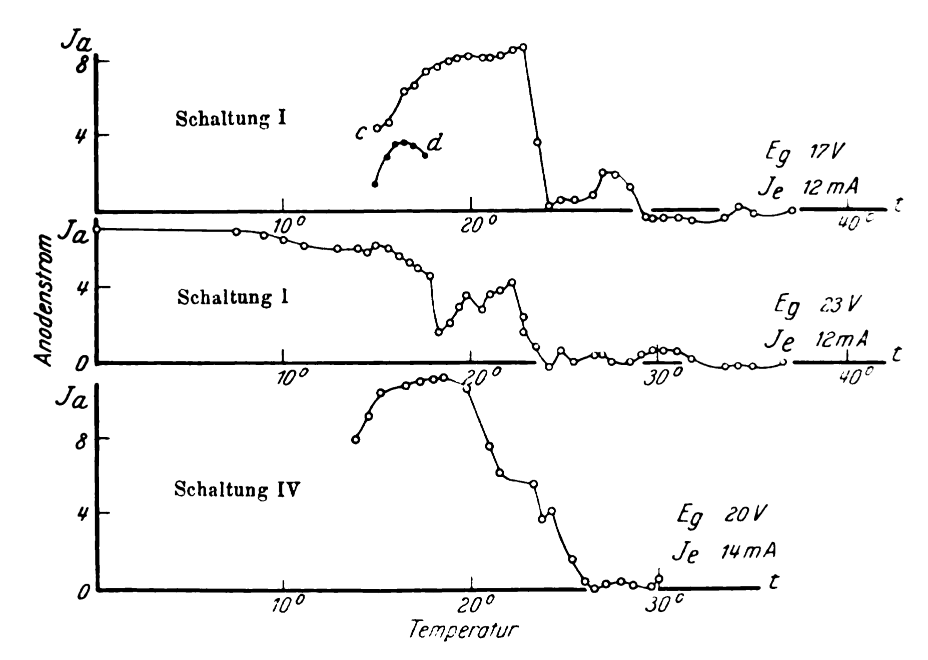


Röhre Nr. 24, Schaltung I, Sättigungsstrom 12 mA.
∘ + 24⁰, • + 20⁰, ● + 13,4⁰, ◻ 0⁰, ◎ — 13⁰.
● Kühlung mit flüssiger Luft.



Röhre Nr. 28, Schaltung I, Sättigungsstrom 12 mA.
∘ + 25⁰, ■ + 12,9⁰, • 0⁰.

Fig. 6.



Röhre Nr. 24. Fig. 7.

Tabelle 2. Schaltung 1.

Röhre Nr. 21			Röhre Nr. 24			Röhre Nr. 28		
	J_e = etwa 20 mA			J_e = 12 mA			J_e = 12 mA	
t °C	p 1.10−3 mm Hg	min E_g Volt	t °C	p 1.10−3 mm Hg	min E_g Volt	t °C	p 1.10−3 mm Hg	min E_g Volt
+ 17,0	1,38	27,8	+ 24	2,34	15,0	+ 25,2	2,74	15,0
+ 15,3	1,19	28,9	+ 20	1,82	15,5	+ 22,2	2,16	15,8
+ 12,7	0,95	30,0	+ 13,4	1,00	17,0	+ 20,0	1,82	16,6
+ 9,9	0,77	31,7	+ 5	0,53	18,0	+ 18,5	1,58	17,4
			0	0,35	19,8	+ 15,0	1,16	18,0
			− 8	0,33	24,0	+ 8,5	0,69	18,8
			− 13	—	28,1	+ 4,0	0,49	19,7
			− 16	—	30,1	0	0,35	20,5

Unter einzelnen bestimmten Versuchsbedingungen zeigten die Schwingungen, sowie das ganze Verhalten der Röhren eine gewisse Unstetigkeit. Diese Unstetigkeit wiederholte sich nicht nur fortwährend bei ein und derselben Röhre unter den gleichen Betriebsbedingungen, sondern auch unter ähnlichen Bedingungen von Röhre zu Röhre, war also nicht der Beschaffenheit einer einzelnen Röhre zuzuschreiben. Als auf eine dieser Unstetigkeitsstellen kann auf den aufsteigenden Teil der $J_a\,t$- oder der $\lambda\,t$-Kurven — bei hohem J_e und niedrigem E_g — hingewiesen werden. Es konnte z. B. in den Punkten von c bis d der oberen Kurve in Fig. 7 nicht $E_g = 17$ eingestellt werden, sondern es stellte sich E_g entweder etwas kleiner ein und J_a entsprach dann dem unteren Zweige der Kurve, oder es stellte sich ein etwas höheres E_g ein und J_a entsprach dem oberen Zweige. Die leiseste Berührung des Potentiometers führte zum plötzlichen Sprung von einer Einstellung zur anderen. Unter den entsprechenden Betriebsbedingungen fing die $J_a\,E_g$-Kurve bei ihrem Anfang allmählich und langsam zu wachsen an und machte an der Unstetigkeitsstelle einen Sprung parallel der J_a-Achse nach oben, wobei J_a beinahe sein Maximum erreichte.

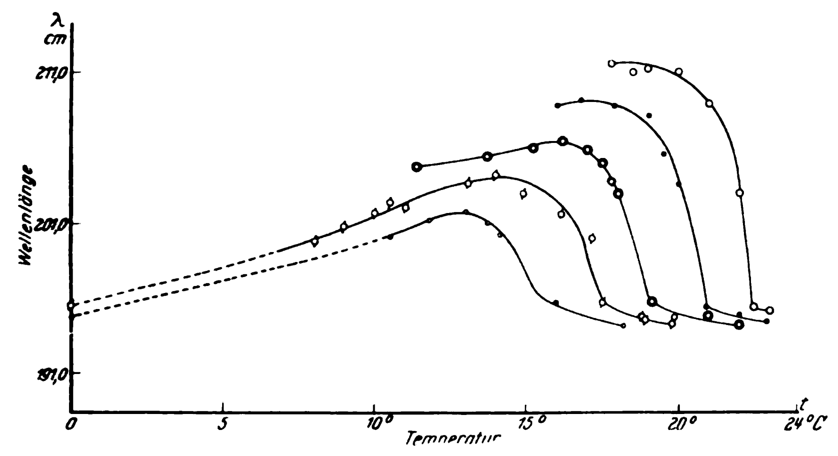
Was die Beziehung zu den gewöhnlichen Schwingungen nach Barkhausen und Kurz in Abwesenheit von Hg-Dampf, die wir der Kürze wegen im folgenden als „B-Schwingungen“ bezeichnen werden, anbetrifft, so zeigte Röhre Nr. 21, gekühlt und mit der Pumpe verbunden, Schwingungen in den Bereichen 36 bis 50 Volt und 110 bis 150 Volt; bei Steigerung des Heizstromes wurde letzterer Schwingungsbereich breiter. Dabei zeigte sich eine andere Abhängigkeit der Wellenlänge von verschiedenen Faktoren als bei Vorhandensein von Hg-Dampf. Die

Schwingungen waren auch viel intensiver. Röhre Nr. 24 zeigte Schwingungen — mit flüssiger Luft gekühlt — von 42 Volt an. Die Intensität dieser Schwingungen war aber sehr gering. Nr. 27 zeigte unter denselben Versuchsbedingungen keine Schwingungen — geprüft bis $E_g = 230$ Volt. Ebenso verhielten sich in einigen Schaltungen bei Kühlung die Röhren Nr. 14 und 19. Die verschiedenen Röhren verhielten sich also gegenüber den B-Schwingungen völlig verschieden, obwohl sie gleiche Erscheinungen beim Vorhandensein von Hg-Dampf zeigten.

Bei Beobachtungen der dem Buckel (a) (Fig. 4) entsprechenden Schwingungen wurden beim Verschieben der Brücke M_1 stets Obertöne gefunden. Die Wellenlänge dieser Obertöne war genau halb so klein wie die Wellenlänge der Grundschwingungen. Das Verhältnis der Intensitäten Oberwelle/Grundwelle hing stark von den Betriebsbedingungen ab und war manchmal sehr gering. Beim Überschreiten des Minimums der $J_a E_g$- oder der $J_a t$-Kurve zeigte sich kein stetiger Übergang zwischen der Wellenlänge der Obertöne und der Wellenlänge der „kurzen Schwingung“. Es scheint also kein direkter Zusammenhang zwischen den Obertönen des Wellenbereiches (a) und den Schwingungen des Bereiches (b) zu bestehen.

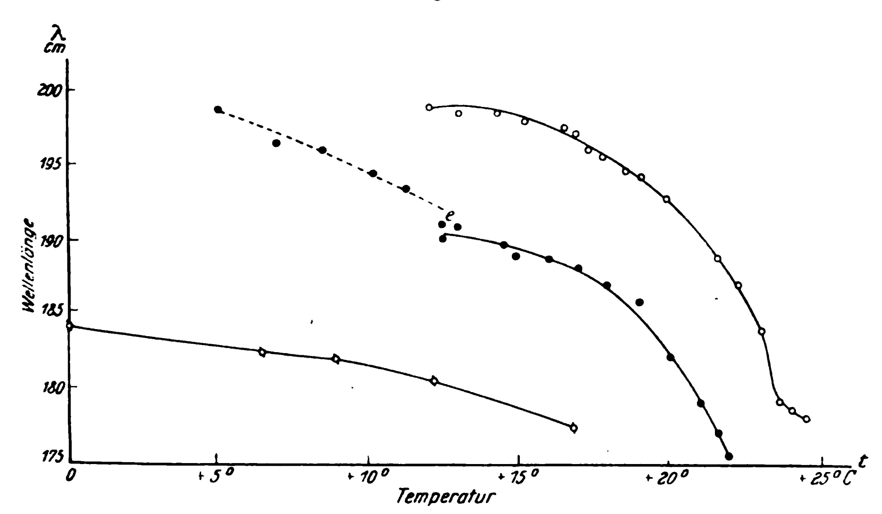
3. Abhängigkeit der Wellenlänge von p. Wenn man im Bereiche des Buckels (a) die Wellenlänge λ mißt und dabei von niederen zu höheren Temperaturen übergeht, so zeigt λ zuerst einen Anstieg, erreicht bei einer gewissen Temperatur einen Maximalwert und fällt dann ziemlich schroff ab. Am rechten Ende der Kurve $\lambda\, t$ ändert sich λ wieder langsamer, so daß die $\lambda\, t$-Kurve im Bereiche von einigen Graden beinahe parallel der t-Achse verläuft (oder manchmal eine Tendenz zu neuem Anstieg zeigt). Als Beispiel sind in den Fig. 8 bis 10 die $\lambda\, t$-Kurven der Röhren Nr. 24, 25 und 28 vorgeführt. Als veränderlicher Parameter der einzelnen Kurvenscharen ist E_g gewählt worden. Die größte Intensität der Schwingungen entspricht dem Maximum von J_a. Nach links brechen die Kurven bei niedriger Gitterspannung ab, wenn wir aus dem Bereiche der Schwingungen wegen der niedrigen Temperatur herauskommen, oder der oben erwähnten Unstetigkeitsstelle begegnen. In Fig. 9 entspricht solch einer Unstetigkeitsstelle der Punkt e; hier macht die Kurve einen Knick und zeigt weiter links einen anderen Verlauf. Bei höheren E_g und Röhren mit größeren Gitter- und Anodendurchmessern ließ sich der glatte Verlauf der $\lambda\, t$-Kurven bis zur Temperatur 0° verfolgen — also bis $p = 0{,}00035$ mm Hg. An der Seite der höheren t

wurden λ t-Kurven entweder wegen der geringen Intensität der Schwingungen bei Annäherung an das Minimum von J_a oder durch das Eintreten des Aufleuchtens (siehe weiter unten) der Röhre abgebrochen. In Fig. 10 haben wir das Beispiel eines Falles, wo das Minimum der J_a t-Kurve erreicht und überschritten war: die dicken gestrichelten Kurven



Röhre Nr. 24, Schaltung I, $Q_a = 18{,}9$ cm, $Q_g = 0$, $J_e = 11{,}9$ mA.
∘ $E_g = 22$ V, C $E_g = 21$ V, ◎ $E_g = 20$ V, • $E_g = 19$ V, ∘ $E_g = 18$ V.

Fig. 8.

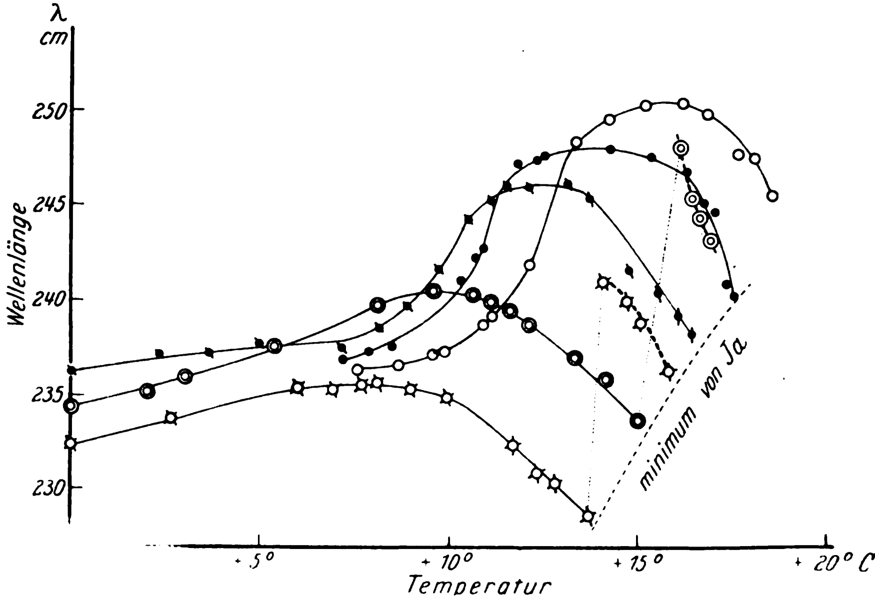


Röhre Nr. 25, Schaltung I, $Q_a = 18{,}9$ cm, $Q_g = 0$, $J_e = 12{,}0$ mA.
∘ $E_g = 19$ V, • $E_g = 21$ V, Q $E_g = 25$ V.

Fig. 9.

entsprechen der doppelten Wellenlänge der kurzen Welle, die nach Überschreiten des Minimums einsetzte. Bei weiterer Steigerung von t wurden die Maxima im Lecherschen System flach und unbestimmt. Gleichzeitig begann das Aufleuchten.

Wie aus den Kurven der Fig. 8 bis 10 ersichtlich, wird die Abhängigkeit λ von t desto geringer, je höher die Gitterspannung ist. Es besteht also kein Widerspruch mit den von Fr. Grechowa im hiesigen



Röhre Nr. 28, Schaltung I, $Q_a = 18{,}9$ cm, $Q_g = 0$, $J_e = 12{,}0$ mA.
◻ 25 V, ◉ 23 V, ■ 21 V, • 20 V, ○ 19 V.

Fig. 10.

Laboratorium gefundenen Resultaten, nach welchen bei der von ihr benutzten Schaltung sich kein Einfluß des Gasdruckes auf die Wellenlänge ergab, denn Fr. Grechowa arbeitete bei viel höheren Gitterspannungen als die in dieser Arbeit benutzten. Außerdem beziehen sich die Untersuchungen von Fr. Grechowa auf einen viel niedrigeren Druckbereich [1]).

4. Abhängigkeit der Wellenlänge von der Größe des Emissionsstromes. Alle Beobachtungsreihen, die mit verschiedenen Röhren und unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen wurden, um die Ab-

[1]) M. T. Grechowa, l. c.

hängigkeit λ von J_e (also auch des Heizstromes J_h) zu bestimmen, zeigten ausnahmslos, daß λ bei höherem J_e kleiner wird. Tabelle 3 gibt ein Beispiel dieser Abhängigkeit bei der Röhre Nr. 24.

Tabelle 3. Röhre Nr. 24.
Schaltung I. $Q_a = 18{,}9$ cm; $Q_g = 0$; $E_g = 20$ Volt.

J_e mA	J_h Amp.	t °C	λ cm
8,0	1,434	16,8	212,4
9,0	1,443	16,6	209,4
10,0	1,455	16,8	207,4
11,0	1,464	16,7	205,2
12,0	1,477	16,9	203,6
14,0	1,494	16,6	198,0

In Fig. 11 sind einige λ t-Kurven bei veränderlichem J_e, und zwar für verschiedene Schaltungsbedingungen dargestellt. In Tabelle 4 sind noch zwei Beobachtungsreihen, die mit Röhre Nr. 21 an der Pumpe erhalten wurden, aufgenommen. Die erste Beobachtungsreihe bezieht sich auf Schwingungen bei Anwesenheit von Hg-Dampf, die zweite auf „*B*-Schwingungen“. Wie aus der Tabelle ersichtlich, besteht bei ersteren eine viel stärkere Abhängigkeit der Wellenlänge von J_e als bei den *B*-Schwingungen. Derselbe Schluß folgt auch aus dem Vergleich der Tabelle 3 und der Kurvenscharen Fig. 11 mit den entsprechenden Angaben von Scheibe[1]).

Tabelle 4. Röhre Nr. 21.
Schaltung I. $Q_a = 10{,}9$ cm; $Q_g = 0$.

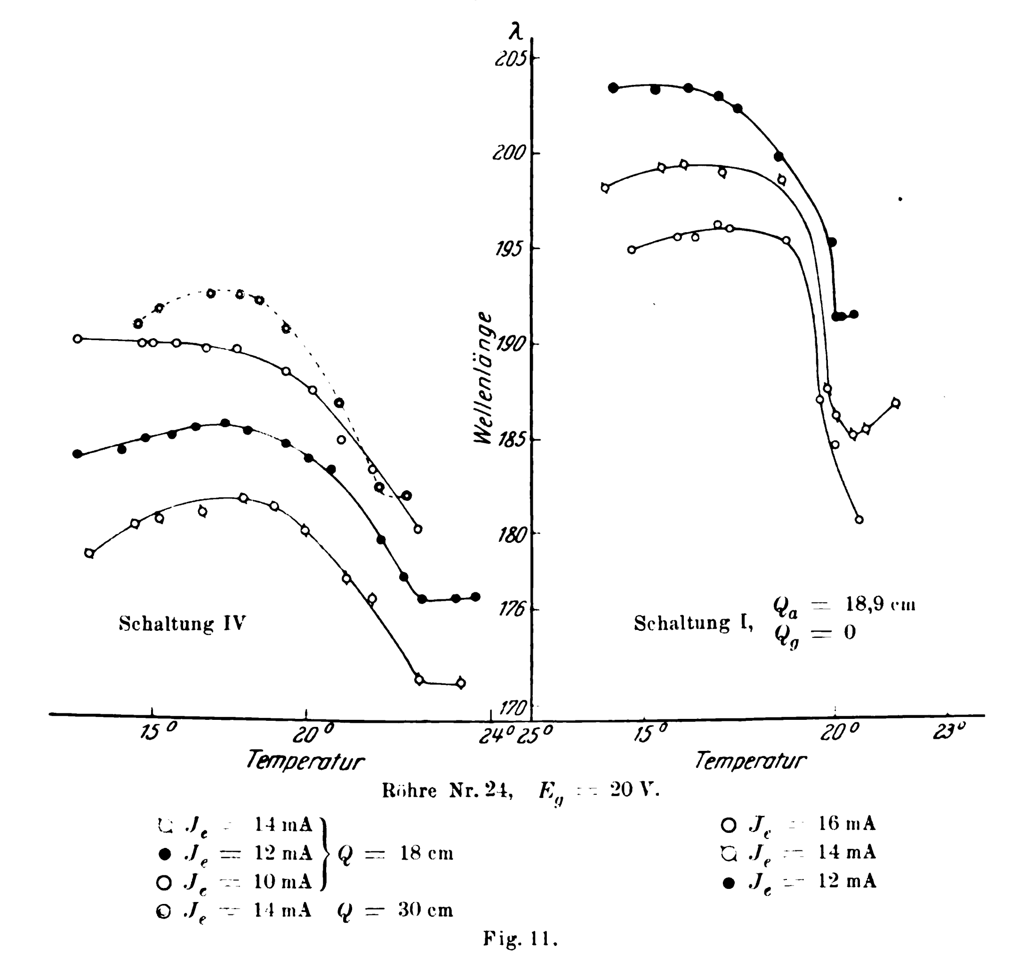
$E_g = 30$ Volt				$E_g = 133{,}2$ Volt, Kühlung mit CO_2 + Äther		
J_e Skt.	J_h Amp.	t °C	λ cm	J_e Skt.	J_h Amp.	λ cm
6,9	1,126	14,7	108,7	6,0	1,109	67,4
5,0	1,003	15,3	113,0	7,0	1,122	67,8
6,9	1,128	15,9	107,8	10,0	1,152	67,9
8,0	1,139	16,1	105,4	12,0	1,167	67,8
6,9	1,126	16,9	107,7	15,0	1,182	66,9

5. Die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Gitterspannung ist aus den Kurvenscharen der Fig. 8 bis 10 ersichtlich. Bei verschiedenen t ändert sich λ verschieden mit E_g. Im Falle der Röhre

[1]) A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 72, Fig. 10, 1924.

Nr. 28, wo ein Übereinandergreifen der einzelnen λ t-Kurven stattfindet, ist diese Abhängigkeit sogar recht kompliziert. Tabelle 5 gibt ein Beispiel der Abhängigkeit von λ E_g in einem weiteren Bereiche.

6. Abhängigkeit der Wellenlänge von der Schaltung. Vergleichende Versuche mit der Schaltung I (nach Barkhausen) und der Schaltung IV (nach Gill und Morell) ergaben, daß bei gleicher Länge der Drähte Q_a, Q_g λ in der Schaltung IV kleiner war, wie schon ein Blick auf die Kurven der linken und rechten Seite der Fig. 11 zeigt. Die Abhängigkeit der Wellenlänge von den Längen Q erwies sich auch in beiden Fällen als gänzlich verschieden. Wenn man im Falle der Schaltung I mit $Q_a = 0$ und $Q_g = 0$ beginnt, und zuerst kleine, dann



Röhre Nr. 24, $E_g = 20$ V.

$J_e = 14$ mA, $J_e = 12$ mA, $J_e = 10$ mA: $Q = 18$ cm
$J_e = 14$ mA: $Q = 30$ cm

$J_e = 16$ mA
$J_e = 14$ mA
$J_e = 12$ mA

Fig. 11.

Tabelle 5.

	Röhre Nr. 24. Schaltung I. $Q_a = 18{,}9$ cm; $Q_g = 0$; $J_e = 11{,}9$ mA						Röhre Nr. 28. Schaltung I. $Q_a = 18{,}9$ cm; $Q_g = 0$; $J_e = 12{,}0$ mA	
	$t = 0^0$			$t =$ etwa 20^0			$t = 0^0$	
	E_g Volt	λ cm		E_g Volt	t °C	λ cm	E_g Volt	λ cm
Bereich des „1. Buckels"	20	unstetig	Buckel (a)	17	19,9	213,5	21	236,0
	21	195,6		18	19,7	211,6	23	234,2
	22	194,8		21	20,0	196,0	25	231,7
	23	193,0		22,2	1. Minimum von J_a		30	229,5
	25	191,8	Buckel (b)	23	20,0	93,6	35	224,8
	28	188,8		24,5	20,1	92,2	38	222,2
	32	185,4		26	20,0	91,6		
	36	184,2		28	19,8	88,2		
	38	183,8		29	20,0	2. Minimum von J_a		
	40	Minimum von J_a						
Bereich des „2. Buckels"	42	82,8						
	44	81.8						
	46	80,7						
	48	80,0						
	52	78,8						

Tabelle 6. Röhre Nr. 24. Schaltung I. $Q_g = 0$; $J_e = 12$ mA.

Q_a cm	$E_g = 23$ Volt λ	$E_g = 36$ Volt λ	$E_g = 48$ Volt λ
9,8	199,7	190,0	79,7
18,9	199,6	189,6	80,0
31,9	199,6	189,3	80,0

Tabelle 7. Röhre Nr. 28. Schaltung I. $E_g = 19$ Volt; $J_e = 12$ mA.

Q_a cm	Q_g cm	t °C	λ cm	
∥ 18,9	0	16,0	251,8	Einfluß der Veränderung von Q_g
∥ 18,9	⊥ 4,1	16,2	252,4	
∥ 18,9	⊥ 11,9	16,1	253,8	
∥ 18,9	⊥ 21,5	15,7	254,8	
∥ 18,9	⊥ 27,5	16,1	254,8	
∥ 18,9	⊥ 4,1	16,5	252,2	
∥ 18,9	⊥ 21,5	15,5	255,2	Einfluß der Veränderung von Q_a
⊥ 18,9	∥ 21,5	16,0	256,2	
⊥ 4,1	∥ 21.5	16,1	255,2	
⊥ 18,9	∥ 21,5	16,0	256,2	
0	∥ 21,5	16,2	254,8	
⊥ 18,9	∥ 21,5	15,8	255,8	
⊥ 31,6	∥ 21,5	16,0	256,0	
⊥ 25,1	∥ 21,5	16,1	256,2	
⊥ 18,9	∥ 21,5	16.4	256,0	

immer größere „Antennen“ an die Anode oder das Gitter anhängt, so vergrößert sich λ erst ein wenig, um dann in weitem Bereiche konstant zu bleiben. Dabei hatte die Gitterantenne Q_g einen stärkeren Einfluß als die Anodenantenne. Einige Beispiele finden wir in Tabelle 6 und 7. Die Zeichen $\parallel$ und $\perp$ geben an, welche der Antennen parallel den Drähten Z verlief. Wenn beide parallel Z verliefen, wurde das Bild der Schwingungen in den Lecherschen Drähten unscharf.

Das Resultat von Barkhausen und Kurz und von Scheibe, daß λ beim Variieren der Antennenlängen beinahe konstant bleibt, wurde also in der Schaltung I bei allen untersuchten Röhren bestätigt gefunden für Schwingungen in Anwesenheit von Hg-Dampf[1]). Im Gegensatz dazu übte die Länge Q in der Schaltung IV einen starken Einfluß auf die Wellenlänge aus, wie aus Tabelle 8 ersichtlich. Die Angaben von Gill und Morell, daß in dieser Schaltung die Wellenlänge bei gegebenem schwingenden System sich mit der Gitterspannung nicht ändert, bestätigte sich aber nicht, wie Tabelle 9 lehrt.

Tabelle 8. Röhre Nr. 24.
Schaltung IV. $E_g = 20$ Volt;
$J_e = 12$ mA.

Q cm	t °C	λ cm
18	17,9	185,4
20	17,7	187,4
22	17,7	190,2
26	17,8	194,2
28	17,6	195,0
30	17,7	195,2
36	17,7	196,8
40	17,9	198,0

Tabelle 9. Röhre Nr. 24.
Schaltung IV. $Q = 18$ cm;
$J_e = 12$ mA.

E_g Volt	t °C	λ cm
19	17,1	185,9
20	17,0	185,4
21	17,5	183,8
22	17,6	181,0
23	17,8	178,1
25	18,5	173.6

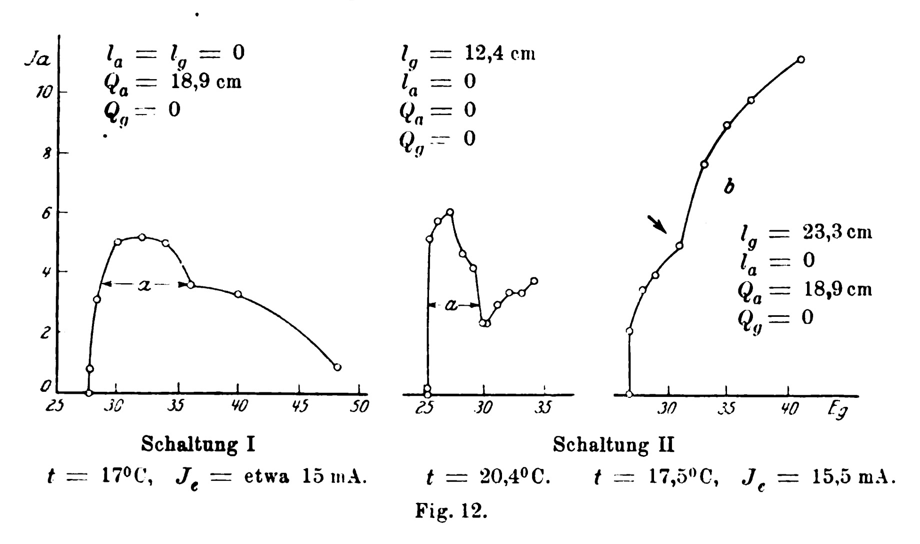
Aus den mit verschiedenen anderen Schaltungen angestellten Versuchen sei nur erwähnt, daß ein Verschieben der Anschlußpunkte der Drosseln längs den Drähten Q_a, Q_g, so daß Schaltung III entstand, einen sehr geringen Einfluß auf die Wellenlänge ausübte, während die Längen l_a, l_g in der Schaltung II, Fig. 3, λ beeinflußten und, wie schon früher erwähnt, für die Entstehung der „kurzen“ oder der „langen Welle“ sich bei Röhre Nr. 21 als maßgebend erwiesen. Als Beispiel dieser Ver-

[1]) Bei „B-Schwingungen“ der Röhre Nr. 21 an der Pumpe änderte sich jedoch λ mit der Antennenlänge; z. B. wurde erhalten bei $E_g = 133,2$; $Q_a = 10,9$; $\lambda = 66,9$; $Q_a = 18,9$; $\lambda = 70,0$.

hältnisse mögen die Kurven der Fig. 12 dienen, aus denen der Zusammenhang zwischen dem Bestehen des Buckels (*b*), Fig. 4, also der „kurzen Wellen" und der Schaltungsart ersichtlich ist.

Es wurden auch Versuche ausgeführt, um die Frage zu klären, ob die verschiedenen Schaltungsarten einen Einfluß auf die Gestalt der λ *t*-Kurven ausübten. Solch ein Einfluß zeigte sich auch tatsächlich, wie der Verlauf der Kurven der Fig. 11 lehrt.

Aus allen diesen Beobachtungsresultaten folgt, daß, obwohl in Schaltung I λ von den Antennenlängen beinahe unabhängig ist, die Wellenlänge der untersuchten Schwingungen im großen und ganzen nicht als unabhängig von der Schaltungsart angesehen werden darf und eine strenge Theorie, die das Verhalten der Schwingungen erklären will, nicht den Einfluß des äußeren Schwingungskreises vernachlässigen darf.



$t = 17^0$C, $J_e =$ etwa 15 mA. $t = 20{,}4^0$C. $t = 17{,}5^0$C, $J_e = 15{,}5$ mA.

Fig. 12.

7. Abhängigkeit der Wellenlänge von den inneren Dimensionen der Röhren. Eine einfache Abhängigkeit läßt sich in diesem Falle bei dem komplizierten Einfluß der übrigen Faktoren kaum erwarten. Außerdem ist es ja von vornherein unbekannt, welche Betriebsbedingungen bei verschiedenen Röhren als einander entsprechend zu betrachten sind. In Tabelle 10 sind die Wellenlängen, die mit verschiedenen Röhren erhalten sind, zusammengestellt. Die letzte und die vorletzte Spalte enthalten die nach der Theorie von Scheibe[1]) berech-

---

[1]) A. Scheibe, l. c.

neten λ-Werte für die Gitterspannungen 25 und 19 Volt. Bei den Röhren Nr. 14, 15 und 19 (Vorversuche) ist die ihnen eigentümliche Wellenlänge durch die Beobachtung der periodischen Änderungen von J_a bei stetiger Änderung der Antennenlänge bestimmt worden[1]. Als Zusammenhang der Wellenlänge mit den inneren Röhrendimensionen ergibt sich, daß die Wellenlänge desto kleiner ist, je kleiner der Gitter- oder Anodendurchmesser, oder je kleiner die beiden zusammen sind. Beim Vergleich der Röhren Nr. 24 und 28, bei denen das Verhältnis r_a/r_g dasselbe ist, erweist sich die Wellenlänge in groben Zügen dem Gitter- oder Anodendurchmesser proportional.

Tabelle 10.

Nr. der Röhre	$t = 0^0$			$E_g = 19$ Volt	$E_g = 25$ Volt	$E_g = 19$ Volt
	$E_g = 25$ Volt λ cm	$E_g = 23$ Volt λ cm	$E_g = 30$ Volt λ cm	λ Maximum cm	λ ber. cm	λ ber. cm
24	191,8	193,0	[185,4][2]	209,2	266,2	305,4
25	184,2	195,4	174,3	199,0	227,2	260,6
28	232,4	234,2	229,5	250,7	332,7	381,6
27	164,5	—	—	nur abfallender Teil der λt-Kurve vorhanden	196,4	225,3
21	bei $E_g = 30$ Volt von $\lambda = 105,4$ bis $\lambda = 113,0$ beob.				154,9 für $E_g = 30$ ber.	

Nr. 14, $E_g = 19$ Volt, $t = +11^0$, $\lambda \approx 80$ cm,
Nr. 19, $E_g = 23$ Volt, $t = +14^0$, $\lambda \approx 88$ cm,
Nr. 15, $E_g = 25$ Volt, $t = +28^0$, $\lambda \approx 46$ cm.

Wie aus Tabelle 10 ersichtlich, sind die beobachteten Wellenlängen durchweg kürzer als die nach Scheibe berechneten.

8. Das Aufleuchten der Röhren. Bei allen benutzten Röhren (außer Nr. 24) wurde bei Anlegung einer höheren Gitterspannung im ungekühlten Zustande ein Aufleuchten beobachtet. Dies Aufleuchten ist dem Hg-Dampf zuzuschreiben, da sein Auftreten bei einem gegebenen E_g von dem Hg-Dampfdruck in der Röhre abhing. Je höher die Temperatur des Quecksilbertropfens, desto niedriger war die Aufleuchtspannung. Beim Aufleuchten sank in der Regel der Anodenstrom J_a.

Die Schwingungen verschwanden entweder gänzlich oder die Maxima in dem Lechersystem wurden flach und verhielten sich unregelmäßig. Bei verschiedenen Röhren war der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Aufleuchtungsgitterspannung ein verschiedener. Mit der Röhre

[1] Silintenkewitsch, l. c.
[2] Der Wert in [] bezieht sich auf $E_g = 32$ Volt.

Nr. 24 wurde das Aufleuchten bei den benutzten Temperaturen und Spannungen nicht erreicht. Tabelle 11 enthält Angaben über das Einsetzen des Aufleuchtens bei einigen Röhren.

Tabelle 11.

Röhre Nr. 27		Röhre Nr. 28		Röhre Nr. 25		Röhre Nr. 21	
	$J_e = 12{,}0$ mA		$J_e = 12{,}0$ mA		$J_e = 12{,}0$ mA		$J_e =$ etwa 15,5 mA
t °C	E_g Volt	t °C	E_g Volt	t °C	E_g Volt	t °C	E_g Volt
7	58	9	leuchtet noch	10	43,8	15,0	46,8
8	48		nicht bei 78,2	16	28,5	17,1	42,2
10	35,5	13,0	31	19,8	23,9	20,0	32
12	31,7	15,7	25	27,5	17,0	25,0	24,3
15	25,1	17,5	20			26,5	22,8
17	22,1	18,5	19				
18,5	21	20,0	18,2				
19,5	19	25,1	15,7				
21,4	18						

Das Leuchten begann im Bereiche Gitter–Anode–Zuleitungsdrähte. Bei höheren E_g wurde es intensiver und verbreitete sich auf den ganzen Röhrenkolben.

IV. **Versuch einer theoretischen Deutung der Beobachtungsresultate.** Whiddington hat Schwingungen in Gasreste enthaltenden Röhren nachgewiesen und hat sie auch theoretisch gedeutet [1]). Die Wellenlänge dieser Schwingungen, die sich aus der Durchlaufszeit der positiven Ionen zwischen Anode–Gitter–Glühfaden berechnen läßt, ist aber viel größer als die in vorliegender Untersuchung beobachteten Wellenlängen. Die Erklärungen, die für das Entstehen von Schwingungen im niedervoltigen Lichtbogen gegeben sind, führen, auf unseren Fall angewandt, auch zu viel größeren Schwingungsperioden und sind also wie die Theorie Whiddingtons hier nicht anwendbar. Die kleine Wellenlänge zeigt, daß wir es mit einem Vorgange zu tun haben, wo die Durchgangszeit der Elektronen maßgebend ist. Die Erscheinung scheint demnach dieselbe, wie in gewöhnlichen „B-Schwingungen" zu sein, nur daß die Anwesenheit des Hg-Dampfes die Bedingungen stark ändert. Um eine strenge Theorie der beobachteten Erscheinungen aufzustellen, müßten wir also eine erschöpfende Theorie der „B-Schwingungen" haben. Dies ist leider nicht der Fall, denn die einfache von Barkhausen und Kurz gegebene und

1) R. Whiddington, Radio Review, November 1919, S. 53.

von Scheibe weiter entwickelte Theorie erklärt nicht die Veränderlichkeit der Wellenlänge mit der Schaltung, wie sie ja doch von verschiedenen Forschern beobachtet wurde [1]). Die Theorie von Gill und Morell ist mit der von allen übrigen Beobachtern gefundenen Abhängigkeit der Wellenlänge von der Gitterspannung nicht vereinbar. Da sich die Ergebnisse unserer Versuche, wenigstens in der Schaltung I, besser der Barkhausenschen Erklärung anpassen lassen, wollen wir im folgenden diese Theorie unseren Betrachtungen zugrunde legen [2]).

Die aus Tabelle 10 ersichtliche Abweichung λ von den berechneten Werten ist leicht zu verstehen, wenn wir berücksichtigen, daß der Rechnung von Scheibe eine Potentialverteilung in der zylindrischen Röhre zugrunde gelegt ist, die dem Falle vollständiger Abwesenheit jeglicher Raumladung entspricht. In unserem Falle haben wir es mit niedrigen Gitterspannungen zu tun, bei denen der Sättigungsstrom nicht immer erreicht ist, also eine negative Raumladung in der Umgebung des Glühfadens vorhanden ist. Zweitens haben wir es mit der Bildung positiver Hg-Ionen zu tun, die eine positive Raumladung bilden und die von Scheibe angenommene Spannungsverteilung in dem Raume Glühfaden–Gitter und Gitter–Anode stark verändern. Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist die freie Weglänge der Elektronen bei den in Frage kommenden Dichten des Hg-Dampfes viel größer als die Entfernungen Glühfaden–Gitter. Demnach ist die Zahl der gebildeten Hg-Ionen viel kleiner als die Zahl der den Emissionsstrom tragenden Elektronen. Also tragen die Hg-Ionen nur einen geringen Bruchteil des Stromes. Der steile Verlauf der $J_e E_g$-Charakteristik erklärt sich durch die elektrostatische Wirkung der + Ionen, die die negative Raumladung zerstreut [3]). Wie die Untersuchungen von Mayer [4]) und Hughes und Klein [5]) zeigen, ist die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung eines Atoms durch Zusammenstoß mit einem Elektron eine Funktion der Elektronengeschwindigkeit, die nach Erreichung des Ionisierungspotentials von Null an zu wachsen anfängt. Deshalb werden

[1]) Gill und Morell, l. c.; R. Bock, ZS. f. Phys. **31**, 535, 1925; M. T. Grechowa, l. c.

[2]) Die neuerdings (Phys. ZS. **26**, Nr. 10, 1925), erschienene Theorie von J. Sahánek bezieht sich auf eine besondere Schaltung und stellt eine weitere Ausbildung der Vorstellungen von Gill und Morell dar, kann in unserem Falle also nicht in Betracht kommen.

[3]) Nähere Betrachtungen, sowie die Aufstellung einer theoretischen Gleichung für die $J_e E_g$-Kurve sind bei C. Eckart und K. T. Compton, Phys. Rev. **24**, 106—108, 1924, zu finden.

[4]) F. Mayer, Ann. d. Phys. **45**, 1, 1914.

[5]) A. Hughes und E. Klein, Phys. Rev. **23**, 450, 1924.

im Falle der in dieser Untersuchung benutzten niedrigen Gitterspannungen positive Hg-Ionen größtenteils in der nächsten Umgebung des Gitters gebildet, wo die Geschwindigkeit der Elektronen die größte ist. Von hier aus wandern die positiven Ionen beschleunigt zur Anode und zum Glühfaden. Es bildet sich also eine positive Raumladung in der Umgebung des Gitters. Statt der von Scheibe angenommenen Potentialverteilung, der die gebrochene Kurve in Fig. 13 schematisch entspricht, erhalten wir eine Potentialverteilung, wie sie die ausgezogene Kurve ungefähr darstellt.

Um den Einfluß der negativen Raumladung[1]) auf die Wellenlänge zu berücksichtigen, müssen wir uns erinnern, daß sich in dem Bereich der negativen Raumladung eine Fläche des Potentialminimums, in unserem Falle eine zylindrische Fläche, deren Achse in den Glühfaden fällt, ausbildet und daß, wie Schottky gezeigt hat[2]), die Vorgänge in einer zylindrischen Elektronenröhre so betrachtet werden können, als ob der Glühfaden den Durchmesser der Fläche des Potentialminimums hätte; da nur diejenigen Elektronen das Gitter oder die Anode erreichen, welche die Fläche des Minimumpotentials passieren, findet beim Vorhandensein einer negativen Raumladung das Barkhausensche Hin- und Herpendeln der Elektronen zwischen Potential-Minimumfläche und Anode statt. In die Formel von Scheibe ist statt des Glühfadenradius der Radius des Minimum-Potentialzylinders einzusetzen. Für den Fall $E_a = 0$ lautet die Formel von Scheibe

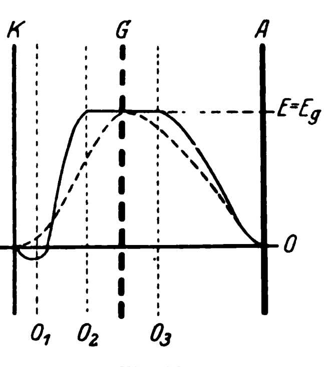


Fig. 13.

$$\lambda = \frac{2000}{\sqrt{E_g}} r_g \left\{ f\left(\sqrt{\lg_e \frac{r_g}{r_0}}\right) + g\left(\sqrt{\lg_e \frac{r_a}{r_g}}\right)\right\},$$

wo f die Funktion

$$f(x) = x \cdot e^{-x^2} \int_0^x e^{u^2} du$$

und g die Funktion

$$g(x) = x \cdot e^{x^2} \int_0^x e^{-u^2} du$$

---

[1]) Daß die negative Raumladung einen Einfluß auf die Wellenlänge ausüben muß, erwähnen schon Barkhausen und Kurz, l. c., S. 3.

[2]) W. Schottky, Phys. ZS. 5, 624, 1914.

bedeutet. Der Radius r_0 des Glühfadens (bzw. des Potential-Minimumzylinders) kommt nur im Argument der Funktion f vor: $\sqrt{\lg_e \frac{r_g}{r_0}}$. Nach den von Scheibe gegebenen Tabellen und Kurven ist $f(x)$ eine steigende Funktion ihres Arguments von $x = 0$ bis $x = 1{,}5$. Bei $x > 1{,}5$ fällt $f(x)$ erst stark, dann schwach. Wenn wir durch Veränderung unserer Versuchsbedingungen, z. B. durch Steigerung der Temperatur t, die Zahl der vorhandenen positiven Hg-Ionen vergrößern, also die negative Raumladung und den Radius des Potential-Minimumzylinders verringern, so übt dies eine vergrößernde Wirkung auf λ aus, bis x den Betrag 1,5 oder, was dasselbe ist, r_g/r_0 den Betrag 9,5 erreicht. Ein weiteres Zusammenziehen der negativen Raumladung verkleinert etwas die Wellenlänge.

Wenn wir uns jetzt zur Wirkung der positiven Raumladung auf die Wellenlänge wenden, so bemerken wir, daß beim Vorhandensein einer positiven Raumladung in der Umgebung des Gitters, wie aus den Kurven der Fig. 13 leicht ersichtlich ist, das Potential in jedem Punkte der Strecke Minimum-Potentialzylinder–Gitter und Gitter–Anode ein höheres ist als beim Vorhandensein der positiven Raumladung. Folglich ist bei Anwesenheit der positiven Raumladung die Geschwindigkeit eines Elektrons in jedem Punkte seiner Bahn zwischen Minimum-Potentialfläche und Anode eine größere. Folglich ist die Durchlaufszeit Minimum-Potentialfläche–Anode beim Vorhandensein der positiven Raumladung eine kürzere, und die Wellenlänge λ eine kleinere als die nach der Formel von Scheibe berechnete.

Wenn wir eine λt-Kurve in Richtung steigender t verfolgen und von einem Punkte anfangen, wo die negative Raumladung stark ausgedehnt, die positive aber noch gering ist, so übt zuerst das Vergrößern der positiven Ladung einen verkleinernden, die parallel verlaufende Verkleinerung der negativen Raumladung einen vergrößernden Einfluß auf λ aus. Der aufsteigende Teil der λt-Kurven kann durch das Überwiegen der zweiten Wirkung qualitativ erklärt werden. Nach Überschreitung des Wertes $\frac{r_g}{r_0} = 9{,}5$ — unter r_0 den Radius des Potential-Minimumzylinders verstanden — wirken die Vergrößerung der positiven Raumladung und die Verkleinerung der negativen Raumladung beide verkleinernd auf λ, wodurch der steile Abfall der λt-Kurven nach Überschreiten des Maximums von λ verständlich wird. Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht die Tatsache, daß der linke aufsteigende Teil der λt-Kurve

nicht bei allen Röhren zu finden war, und daß bei kleinen E_g, wo ja die negative Raumladung stärker ausgebildet ist, der Anstieg, des linken Teils der Kurven ein steilerer ist. Ebenso ist, bemerkenswert, daß dieser Anstieg ein steilerer bei größerem Gitterdurchmesser ist [Röhre Nr. 28, Fig. 10] [1]).

Der Umstand, daß bei den untersuchten Schwingungen der Einfluß der Größe des Emissionsstromes J_e ein stärkerer ist als bei B-Schwingungen (oben S. 143), ist auch durch die Verbreiterung der positiven Raumladung wegen häufigerer Zusammenstöße beim dichteren Elektronenstrome zu erklären.

Qualitativ können wir also die Vorgänge bei kurzwelligen Schwingungen in Hg-Dampf enthaltenden Elektronenröhren verstehen, wenn wir uns auf den Standpunkt der Barkhausen und Kurzschen Theorie stellen und den Einfluß der negativen und positiven Raumladung berücksichtigen.

Zusammenfassung.

1. Beim Vorhandensein von Hg-Dampf geringer Dichte ($c = 0{,}0003$ bis 0,003 mm Hg) lassen sich in zylindrischen Elektronenröhren kurzwellige Schwingungen nach der Methode von Barkhausen und Kurz bei kleinem Heizstrom und niedriger — bis zu 15 Volt herab — Gitterspannung herstellen.

2. Die niedrigste Gitterspannung, bei der die Schwingungen in Anwesenheit von Hg-Dampf einsetzen, entspricht der Stelle des steilen Anlaufs der $J_e E_g$-Charakteristik.

3. Bei Steigerung der Gitterspannung vermindert sich die Intensität der Schwingungen. Dem Minimum von J_a folgt ein zweiter Buckel der $J_a E_g$-Kurve, wobei die Wellenlänge der entstehenden Schwingungen beinahe halb so klein ist, wie die Wellenlänge der Schwingungen, die dem ersten Buckel entsprechen.

4. Die Wellenlänge zeigt sich als in hohem Maße vom Hg-Dampfdruck abhängig, und zwar um so mehr, je niedriger die Gitterspannung. Mit wachsendem Dampfdruck wächst λ, um dann wieder zu fallen.

5. Die Form der λt-Kurven hängt von den übrigen Versuchsbedingungen ab.

[1]) Die Theorie von Gill und Morell benutzt zur Berechnung der „günstigsten" Wellenlänge auch die Durchlaufszeit des Elektrons, aber nur zwischen Gitter und Anode. Deshalb muß auch nach dieser Theorie die „günstigste Wellenlänge" sich beim Vorhandensein einer positiven Raumladung kürzer als bei Abwesenheit derselben ergeben.

6. Die Wellenlänge wird durch Steigerung des Heizstromes und der Gitterspannung vermindert und zeigt sich von der Schaltungsart abhängig.

7. Bei Röhren verschiedener Anoden- und Gitterdurchmesser wird beim Vorhandensein von Hg-Dampf eine kleinere Wellenlänge beobachtet, als sie sich nach der Formel von Scheibe für die Röhren ergibt.

8. Diese Erscheinungen lassen sich qualitativ auf Grund der Theorie von Barkhausen, Kurz und Scheibe mit Berücksichtigung der positiven und der negativen Raumladungen erklären.

Diese Arbeit wurde in der vakuumtechnischen Abteilung des Staatlichen Elektrotechnischen Prüfungsinstituts (G. E. E. I.) ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter der Abteilung Herrn Prof. Dr. W. I. Romanoff, für sein reges Interesse an dieser Arbeit sowie für die mir zur Verfügung gestellten Apparate und Mittel meinen innigsten Dank auszusprechen. Dem Physikalischen Institut der I. Moskauer Universität danke ich für die geliehenen Hochspannungsbatterien.

Moskau, Juli 1925.

Eine neue statistische Definition der Entropie.

Von **Max Planck** in Berlin-Grunewald.

(Eingegangen am 30. Oktober 1925.)

Es wird auf Grund der Quantenstatistik eine allgemeine Definition der Entropie aufgestellt, welche keinerlei Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen erfordert und auch auf physikalische Gebilde von wenigen Freiheitsgraden anwendbar ist, so daß sie noch über das Gebiet der Thermodynamik hinausgreift. Für Gebilde von vielen Freiheitsgraden führt sie zu den bekannten Formeln, wie an einigen einfachen Beispielen, namentlich auch gegenüber abweichenden Ansichten, erläutert wird.

§ 1. Die Definition der Entropie, von welcher im folgenden die Rede sein soll, hatte ich ursprünglich als eine durch die Quantenhypothese bedingte sachgemäße Weiterbildung der Boltzmann-Gibbsschen Begriffsbestimmungen hinstellen zu sollen geglaubt. Da aber ihr gegenüber in letzter Zeit von seiten namhafter Physiker[1]) Bedenken geäußert worden sind, so halte ich es für richtiger, die im Titel gewählte Bezeichnung zu benutzen.

Nach der neuen Definition ist die (absolute) Entropie S eines nach außen abgeschlossenen, also mit einer bestimmten Energie E behafteten physikalischen Gebildes:

$$S = k \log P, \tag{1}$$

wenn P die Zahl derjenigen stationären Zustände des Gebildes bezeichnet, deren Energie den Betrag E nicht übersteigt.

Dieser Definition liegt natürlich die Hypothese zugrunde, daß ein physikalisches Gebilde innerhalb eines bestimmten endlichen Energieintervalls nur eine endliche Anzahl von stationären Zuständen annehmen kann. Sie besitzt vor den bisher gebräuchlichen Definitionen der absoluten Entropie den Vorzug, daß sie unabhängig ist von irgendwelchen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen und von der Willkür, welche stets mit der Festsetzung von „gleichwahrscheinlichen" Zuständen verbunden ist. Als Beispiel hierfür mag angeführt werden, daß bei einem aus gleichartigen Molekülen bestehenden Gas nach der Boltzmannschen Theorie gleichwahrscheinliche Zustände des Gases erhalten werden, wenn man je ein bestimmtes Molekül in die erste oder zweite oder dritte usw. Zelle

[1]) P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921. E. Schrödinger, Phys. ZS. **25**, 41, 1924; Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 434.



des Phasenraums setzt, nach der Einsteinschen Theorie[1]) dagegen, wenn je eine bestimmte Zelle des Phasenraums ein oder zwei oder drei usw. Moleküle zugeteilt erhält. Welche dieser beiden Theorien den Vorzug verdient, wird durch die Definition (1) nicht entschieden; eben deswegen ist sie mit jeder derselben verträglich. Sie setzt aber an die Stelle des hypothetischen Begriffs der Gleichwahrscheinlichkeit das eindeutige Verfahren einer Abzählung von stationären Zuständen.

Als einen weiteren Vorteil der Definition (1) sehe ich eine Eigenschaft an, durch die sie sich von einer bei früherer Gelegenheit[2]) von mir gegebenen Definition unterscheidet: daß sie nämlich nicht auf Gebilde von vielen Freiheitsgraden beschränkt ist, sondern daß sie auch für solche von beliebig wenigen Freiheitsgraden in jedem Falle einen bestimmten Wert für die Entropie liefert. Dadurch gewinnt der Begriff der Entropie eine Bedeutung, die noch über das Gebiet der Thermodynamik hinausgreift. Denn bei wenigen Freiheitsgraden ist die ganze Zahl P nur mäßig groß und daher merklich unstetig, wodurch bewirkt wird, daß der zur Bestimmung der Temperatur T dienende Differentialquotient:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \tag{2}$$

seinen Sinn verliert.

Als Kriterium dafür, daß die Anzahl der Freiheitsgrade hinreicht, um der Entropie eine thermodynamische Bedeutung zu verleihen, kann die Bedingung dienen, daß die Energien aller Zustände, welche einen merklichen Beitrag zu der Zahl P liefern, sich nur wenig von E unterscheiden, während die Anzahl sämtlicher Zustände, deren Energie merklich von E abweicht, klein ist gegen P. Anders ausgedrückt: wenn $\varDelta P$ denjenigen Zuwachs der Zustandszahl P bedeutet, welcher dem Zuwachs $\varDelta E$ der Energie E entspricht, so muß es möglich sein, $\varDelta E$ so zu wählen, daß zugleich:

$$\varDelta E \ll E \qquad \text{und} \qquad \varDelta P \gg P. \tag{3}$$

Als ein Beispiel für die Möglichkeit, beide Bedingungen (3) zu erfüllen, kann die Funktion dienen:

$$P = E^f.$$

Dann ist nämlich

$$\varDelta P = (E + \varDelta E)^f - E^f.$$

[1]) A. Einstein, Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1924, S. 261; 1925, S. 3, 18.

[2]) Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 442.



Mag man nun ΔE noch so klein gegen E wählen, es kann offenbar f immer so groß genommen werden, daß

$$\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right)^f \gg 1,$$

und damit ist auch die zweite Ungleichung (3) erfüllt.

§ 2. Um zu zeigen, daß die Definition (1) der Entropie für die einfachsten Gebilde zu den bekannten und bewährten Ausdrücken führt, behandeln wir in diesem und in den nächstfolgenden Paragraphen den speziellen Fall, daß das betrachtete physikalische Gebilde aus einer gegebenen Anzahl N von gleichartigen, vollkommen voneinander getrennten und in keinerlei physikalischer Wechselwirkung miteinander stehenden Elementen (Molekülen, Oszillatoren) besteht. Dann ist die Entropie des Gebildes leicht angebbar, sobald die stationären Zustände eines einzelnen Elements bekannt sind. Nehmen wir als erstes einfachstes Beispiel als Element des Gebildes einen einfach-harmonischen Oszillator mit der Schwingungszahl ν und einem einzigen Freiheitgrad, so sind die stationären Zustände eines Elements charakterisiert durch die Energie:

$$\varepsilon_n = n\,\varepsilon_1, \tag{4}$$

wo $\varepsilon_1 = h\nu$ und die Ordnungszahl $n \geqq 0$, indem wir von einer Nullpunktsenergie hier absehen.

Dann ist auch die gesamte Energie E des Gebildes ein ganzes Vielfaches von ε_1:

$$E = R\,\varepsilon_1 \qquad (R \geqq 0) \tag{5}$$

und die Zustandszahl P ergibt sich aus der Beantwortung der Frage, auf wieviel verschiedene Arten die Energie $R\,\varepsilon_1$ oder irgend eine kleinere Energie unter die N Oszillatoren verteilt werden kann.

Nun läßt sich die kleinere Energie $r\,\varepsilon_1$ (r ganzzahlig und kleiner als R) auf

$$\frac{(N+r-1)!}{(N-1)!\;r!} \tag{6}$$

Arten unter die N Oszillatoren verteilen. Daher ist die gesuchte Zustandszahl

$$P = \sum_{r=0}^{r=R} \frac{(N+r-1)!}{(N-1)!\,r!}.$$

Um die Summation bequem auszuführen, bedienen wir uns eines einfachen Kunstgriffs. Denken wir uns zu den N wirklichen Oszillatoren noch einen nur fingierten Oszillator hinzu, und fragen nach der Verteilung der Energie E unter die $N+1$ Oszillatoren, so ist die Anzahl der möglichen

Verteilungsarten gerade gleich der von uns gesuchten Zahl P. Denn bei jeder Verteilungsart ist die auf die N wirklichen Oszillatoren entfallende Energie kleiner oder gleich E, je nachdem auf den fingierten Oszillator eine gewisse oder gar keine Energie entfällt. Wir haben also:

$$P = \frac{(N+R)!}{N!\,R!}. \tag{7}$$

Um nun die Bedingung dafür zu finden, daß die Entropie eine thermodynamische Bedeutung besitzt, setzen wir zunächst $E + \Delta E = (R + r)\,\varepsilon_1$, also $\Delta E = r\,\varepsilon_1$. Dann kommt es nach (3) und (7) darauf an, ob eine ganze Zahl r angegeben werden kann, welche folgenden beiden Ungleichungen genügt:

$$r \ll R \quad \text{und} \quad \frac{(N+R+r)!}{(R+r)!} \cdot \frac{R!}{(N+R)!} \gg 1. \tag{8}$$

Die erste Ungleichung ergibt, da r eine ganze Zahl ist:

$$R \gg 1. \tag{9}$$

Die zweite führt auf

$$r \log\left(1 + \frac{N}{R}\right) \gg 1,$$

also a fortiori

$$R \log\left(1 + \frac{N}{R}\right) \gg 1,$$

und daraus folgt, auch wenn $\frac{N}{R}$ noch so klein ist:

$$N \gg 1. \tag{10}$$

Wir werden also im folgenden die Ungleichungen (9) und (10) immer als erfüllt ansehen. Dann ergibt sich aus (1), (5) und (7), mit Anwendung des Stirlingschen Satzes, für die Entropie des Oszillatorgebildes in bekannter Weise:

$$S = kN\left\{\left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_1}\right)\log\left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_1}\right) - \frac{E}{N\varepsilon_1}\log\frac{E}{N\varepsilon_1}\right\}, \tag{11}$$

woraus dann auch nach (2) die Abhängigkeit der Energie E von der Temperatur T hervorgeht.

§ 3. Nachdem wir uns überzeugt haben, daß, wenn die Bedingungen (9) und (10) hinreichend erfüllt sind, für die Größe der Entropie des betrachteten Oszillatorgebildes nur solche Zustände des Gebildes maßgebend sind, deren Energie nahe gleich E ist, dürfen wir für das Folgende die übrigen Zustände ganz vernachlässigen und allen zu berücksichtigenden

Zuständen die Energie E zuschreiben. Wir können aber noch einen Schritt weitergehen, indem wir an den für die Entropie maßgebenden Zuständen noch eine speziellere Eigenschaft feststellen. Dies zeigt sich, wenn wir die Zustände mit der Energie E so gruppieren, daß wir alle diejenigen Zustände des Gebildes, bei denen die Anzahl der mit einer bestimmten Energie ε_n versehenen Elemente die nämliche N_n ($\gg 1$) ist, zu einer besonderen Gruppe zusammenfassen. Dann entspricht jeder solchen Gruppe ein bestimmtes „Verteilungsgesetz" der Energie, charakterisiert durch eine Gleichung von der Form:

$$N_n = f(\varepsilon_n),$$

wobei

$$\sum_{n=0}^{\infty} N_n = N \qquad \text{und} \qquad \sum_{n=0}^{\infty} N_n \varepsilon_n = E. \tag{12}$$

Die Zahl der Zustände, die irgend einem bestimmten Verteilungsgesetz angehören, ist dann:

$$\frac{N!}{\prod\limits_n N_n!} = \prod_n \left(\frac{N}{N_n}\right)^{N_n}. \tag{13}$$

Wenn wir jetzt nach demjenigen Verteilungsgesetz fragen, welches unter allen mit der Energie E behafteten Zuständen am **häufigsten** auftritt, so ist dies durch das Maximum P_m der Zahl (13) charakterisiert, mit den Nebenbedingungen (12), welches erreicht wird für das spezielle Verteilungsgesetz:

$$N_n = \alpha e^{-\beta \varepsilon_n}, \tag{14}$$

wo α und β aus den beiden Gleichungen (12) zu entnehmen sind.

Dieses Maximum nun ist so schmal und so steil, daß man, obwohl natürlich $P_m < P$, dennoch in dem Ausdruck (1) der Entropie ohne merklichen Fehler statt P auch P_m setzen kann:

$$S = k \log P_m. \tag{15}$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung ergibt sich, wenn man darin für P_m den Ausdruck (13), dann für N_n den Ausdruck (14) setzt, und den so erhaltenen Wert von S unter Berücksichtigung von (12) mit dem Werte (11) vergleicht.

Aus dieser Überlegung folgt, daß man den Zuständen des Gebildes, welche zu der Entropie S merklich beitragen, nicht nur eine bestimmte Energie E, sondern auch ein ganz bestimmtes Verteilungsgesetz der Energie, nämlich das Verteilungsgesetz (14), zuschreiben darf, da die Zustände mit anderen Verteilungsgesetzen alle zusammengenommen nicht zahlreich genug sind, um die Entropie noch wesentlich zu beeinflussen.

Führt man nach (2) die absolute Temperatur T ein, so ergibt sich:

$$T = \frac{1}{k\beta}, \tag{16}$$

und die „Verteilungszahl“ derjenigen Oszillatoren, welche die Energie ε_n besitzen, wird nach (12) und (14):

$$\frac{N_n}{N} = w_n = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}. \tag{17}$$

Die vorstehenden Resultate lassen sich ohne weiteres verallgemeinern auf den Fall, daß die Energie ε_n, die ein Oszillator besitzen kann, nicht gerade ein ganzes Vielfaches n einer bestimmten Energie ε_1 ist. Denn die Gleichungen (12) und (13), auf die es hier im wesentlichen ankommt, sind von dieser Voraussetzung ganz unabhängig. Wir können also auch für diesen allgemeineren Fall den Satz aussprechen, daß den Zuständen, deren Gesamtzahl nach (1) die Entropie S ergibt, eine ganz bestimmte Energie E und ein ganz bestimmtes Verteilungsgesetz mit den Verteilungszahlen (17) zukommt.

Mit Einführung der Temperatur T erhält man für die Entropie des Gebildes aus (15):

$$S = Nk \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} + \frac{E}{T},$$

woraus durch Vergleichung mit der thermodynamischen Gleichung

$$F = -TS + E \tag{18}$$

der Ausdruck der freien Energie des Gebildes folgt:

$$F = -NkT \cdot \log \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{19}$$

§ 4. Den bisherigen Betrachtungen war die Voraussetzung zugrunde gelegt worden, daß jedes einzelne der N gleichartigen voneinander unabhängigen Elemente des Gebildes einen einzigen Freiheitsgrad besitzt, und daß dementsprechend den verschiedenen Zuständen, die ein Element annehmen kann, lauter verschiedene Energien zukommen. Anders wird die Sache, wenn jedes einzelne Element mehrere Freiheitsgrade besitzt. Denn dann kann es vorkommen, daß verschiedenen Znständen des Elements die nämliche Energie ε_n entspricht, oder, wie man auch sagen kann, daß eine bestimmte Energie ε_n in verschiedener Weise innerhalb des Elements angeordnet sein kann.

Wir wollen also jetzt, unter Beibehaltung der Voraussetzung, daß N gehörig groß ist, die Annahme machen, daß es p_n verschiedene Zu-

stände des Elements gibt, welche alle die nämliche Energie ε_n besitzen, oder daß die Energie ε_n auf p_n verschiedene Arten in dem Element angeordnet sein kann. Über die Art des Unterschiedes dieser Zustände, sowie überhaupt über die Art der verschiedenen Freiheitsgrade des Elements machen wir aber keinerlei beschränkende Annahmen.

Dann bedarf es zur vollkommenen Charakterisierung eines bestimmten Verteilungsgesetzes der Energie E auf die N Elemente des Gebildes und innerhalb derselben zweier Indizes, indem N_{np} ($\gg 1$) die Zahl derjenigen Elemente bezeichnet, welche die Energie ε_n in der p-ten Anordnung ($1 \leqq p \leqq p_n$) enthalten, während

$$N_n = \sum_p N_{np} \tag{20}$$

wie bisher die Gesamtzahl aller derjenigen Elemente ist, welche die Energie ε_n besitzen.

Die Zahl der einem bestimmten Verteilungsgesetz angehörigen verschiedenen Zustände des Gebildes ist dann, wie in (13):

$$\frac{N!}{\prod_n \prod_p N_{np}!} = \prod_n \prod_p \left(\frac{N}{N_{np}}\right)^{N_{np}}, \tag{21}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \sum_n \sum_p N_{np} &= \sum_n N_n &&= N \\ \text{und} \quad \sum_n \sum_p N_{np}\,\varepsilon_n &= \sum_n N_n\,\varepsilon_n &&= E. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Wir berechnen jetzt wieder die Entropie S des Gebildes, indem wir zunächst nach demjenigen Verteilungsgesetz fragen, welches sich am **häufigsten** vorfindet, und sodann die Zahl P_m der Zustände, welche dieses Verteilungsgesetz aufweisen, in die Gleichung (1) einsetzen.

Das häufigste Verteilungsgesetz wird dargestellt durch das Maximum von (21) mit den Nebenbedingungen (22). Dies ergibt, wie in (14):

$$N_{np} = \alpha\, e^{-\beta \varepsilon_n}, \tag{23}$$

also unabhängig von p. Daher ist nach (20):

$$N_{np} = \frac{N_n}{p_n},$$

d. h. diejenigen Elemente des Gebildes, welche die Energie ε_n besitzen, enthalten dieselbe in allen Anordnungen gleich oft. Aus (21) wird dann:

$$P_m = \prod_n \left(\frac{p_n N}{N_n}\right)^{N_n}$$

und mit Berücksichtigung von (22), (23) und (16):

$$\frac{N_n}{N} = w_n = \frac{p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}, \tag{24}$$

welche Gleichung eine Verallgemeinerung von (17) darstellt.. Entsprechend lautet der Ausdruck der freien Energie des Gebildes dann:

$$F = -NkT \,.\log \sum_{n=0}^{\infty} p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{25}$$

Hierfür kann man auch schreiben:

$$F = -NkT \,.\log \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \tag{26}$$

wenn jetzt die einzelnen Summenglieder nicht auf die verschiedenen Energien, sondern auf alle verschiedenen Zustände eines Elements bezogen werden, da zu einer bestimmten Energie ε_n immer p_n Zustände gehören, deren Beiträge sich addieren. Dadurch wird der Ausdruck der freien Energie auch formal identisch mit dem früheren (19).

Geht man statt von der Energie E von der Temperatur T des Gebildes aus, so ist es bequemer, die freie Energie zu berechnen als die Entropie.

§ 5. Nach den vorstehenden Resultaten zeigt das Gesetz der Verteilung der Energie unter die einzelnen Elemente des Gebildes einen wesentlich verschiedenen Charakter, je nachdem ein Element einen oder mehrere Freiheitsgrade besitzt. Bei einem einzigen Freiheitsgrad sind nach (17) die Elemente mit der geringsten Energie am häufigsten vertreten, bei mehreren Freiheitsgraden dagegen wird nach (24) die Verteilungszahl bei einem gewissen Werte der Energie ε_n ein Maximum besitzen, welches um so ausgeprägter ist, je mehr Freiheitsgrade vorhanden sind. Um das näher zu illustrieren, nehmen wir als Beispiel einen einfachen Fall. Wir knüpfen an die oben in § 2 durchgeführte Betrachtung eines Gebildes von einfach-periodischen Oszillatoren an, fassen aber jetzt je f dieser Oszillatoren zusammen zu einem einzigen Element des Gebildes, das wir zur Unterscheidung einen „Mehrfach-Oszillator" nennen wollen. Dann möge das Gebilde aus N solchen Mehrfach-Oszillatoren von je f Freiheitsgraden bestehen.

Die Anzahl der Zustände eines Mehrfach-Oszillators, die bei der Energie $\varepsilon_n = n\varepsilon_1$ möglich sind, ist, analog dem Ausdruck (6):

$$\frac{(f+n-1)!}{n!\,(f-1)!} = p_n, \tag{27}$$

und daraus ergibt sich für die Verteilungszahl derjenigen Mehrfach-Oszillatoren, welche die Energie $\varepsilon_n = n\,\varepsilon_1$ besitzen, nach (24):

$$w_n = \frac{(f+n-1)!}{n!\,(f-1)!} \cdot e^{-\frac{n\,\varepsilon_1}{k\,T}} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_1}{k\,T}}\right)^f. \tag{28}$$

Um diejenige Energie zu finden, welche am häufigsten vorkommt, bilden wir den Quotienten:

$$\frac{w_{n+1}}{w_n} = \frac{f+n}{n+1} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{k\,T}} \tag{29}$$

und suchen diejenige Ordnungszahl n, welche diesen Quotienten nahe gleich 1 macht. Es ist das diejenige ganze Zahl n, welche dem Werte

$$\frac{f - e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}}}{e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}} - 1} \tag{30}$$

am nächsten kommt. Daraus folgt für die am häufigsten vorkommende Energie ein Wert nahe an

$$\frac{f - e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}}}{e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}} - 1} \cdot \varepsilon_1 . \tag{31}$$

Dagegen ist die mittlere Energie eines Mehrfach-Oszillators:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} w_n \cdot n\,\varepsilon_1 = \frac{f\,\varepsilon_1}{e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}} - 1} . \tag{32}$$

Die mittlere Energie ist also stets etwas größer als die häufigste Energie.

Für das mittlere Schwankungsquadrat der Energie ergibt sich weiter:

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} : \bar{\varepsilon}^2 = \frac{\overline{\varepsilon^2}}{\bar{\varepsilon}^2} - 1 = \frac{1}{f} \cdot e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}} . \tag{33}$$

§ 6. Gehen wir nun über zu dem Fall, daß jedes der N gleichartigen Elemente des betrachteten Gebildes sehr viele Freiheitsgrade beliebiger Art besitzt, so nimmt das Verteilungsgesetz eine immer exklusivere Form an, indem diejenigen Energien, welche von der mittleren abweichen, an Häufigkeit immer mehr zurücktreten. Das erkennt man im einzelnen an dem im vorigen Paragraphen behandelten speziellen Beispiel der N Mehrfach-Oszillatoren von je f Freiheitsgraden. Je größer f wird, desto mehr nähert sich die häufigste Energie (31) der mittleren

Energie (32) und desto kleiner werden die Schwankungen (33)[1]). Wir werden daher, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, den Satz aussprechen dürfen, daß bei der Verteilung der Energie auf ein Gebilde von vielen gleichartigen Elementen mit je vielen Freiheitsgraden ganz beliebiger Art sämtliche Elemente die nämliche Energie besitzen, und daß man folglich bei einem solchen Gebilde auch von der Temperatur und der freien Energie eines einzelnen Elements in einem ganz bestimmten Sinne reden kann. Die freie Energie eines Elements von vielen Freiheitsgraden ist dann gegeben durch den Ausdruck (26), wenn man darin den Faktor N fortläßt.

Bezeichnen wir also von jetzt ab die Energie eines einzelnen der N Elemente mit E, so ergibt sich für die freie Energie desselben aus (26):

$$F = -kT \log \sum e^{-\frac{E}{kT}}, \tag{34}$$

die Summation erstreckt über sämtliche verschiedene Zustände, die das Element annehmen kann; und damit ist die allgemeinste Form für die freie Energie eines beliebigen Gebildes von vielen Freiheitsgraden bei gegebener Temperatur gewonnen.

Selbstverständlich steht nichts im Wege, die Gleichung (34) auch für ein Gebilde mit wenigen Freiheitsgraden als Definition der freien Energie bei gegebener Temperatur T zu verwenden. Aber dann besitzt die freie Energie insofern keine selbständige thermodynamische Bedeutung, als mit einer bestimmten Temperatur T keine bestimmte Energie verbunden ist, entsprechend dem Umstand, daß ein solches Gebilde, einem Wärmebad von der Temperatur T ausgesetzt, merkliche zeitliche Schwankungen der Energie aufweist, — Schwankungen, welche durch das Energieverteilungsgesetz (24) für eine hinreichend große Anzahl von identischen Exemplaren des Gebildes ausgedrückt werden.

Im folgenden wollen wir aber stets an der Voraussetzung festhalten, daß das Gebilde hinreichend viele Freiheitsgrade besitzt, um mit einer bestimmten Temperatur auch eine bestimmte Energie anzunehmen. Das kommt in der Gleichung (34) dadurch zum Ausdruck, daß in der dort auftretenden Zustandssumme nur diejenigen Glieder einen merklichen Beitrag liefern, deren Energie nahe an einem bestimmten Werte E liegt, während alle übrigen Glieder dagegen nicht in Betracht kommen, — die mit größerer Energie, weil die Exponentialfunktion zu klein wird, die mit

[1]) Wegen weiterer Beispiele für diesen Satz vgl. namentlich P. und T. Ehrenfest, Enzyklopädie d. math. Wiss. IV, Art. 32; Ippisch, Phys. ZS. 26, 501, 1925.

kleinerer Energie, weil ihre Anzahl zu gering ist. Nennen wir P die Anzahl derjenigen Zustände, deren Energie nahe gleich diesem Werte E ist, so reduziert sich mithin die ganze Zustandssumme Σ auf den Wert $P \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$, und die freie Energie wird nach (34):

$$F = -kT \log P + E,$$

was mit Rücksicht auf (18) auf die ursprüngliche Definition (1) bzw. (15) eines Gebildes von vielen Freiheitsgraden zurückführt.

Da es sich bei den meisten Anwendungen der Quantenstatistik auf Probleme der Thermodynamik darum handelt, die thermodynamischen Eigenschaften eines Gebildes nicht bei gegebener Energie, sondern bei gegebener Temperatur zu bestimmen, so wird man in der Regel, statt von dem Ausdruck (1) der Entropie, von dem Ausdruck (34) der freien Energie Gebrauch machen, welcher überdies den Vorteil darbietet, daß man die Summation nicht bis zu einer gewissen oberen Grenze, sondern ins Unendliche zu erstrecken hat.

§ 7. Wenn auch durch die quantenstatistische Definition der thermodynamischen Größen das Problem ihrer Berechnung eindeutig und einfach formuliert ist, so stößt die Ausführung der Rechnung doch in den meisten Fällen auf erhebliche Schwierigkeiten, weil die Aufgabe, die stationären Zustände eines physikalischen Gebildes abzuzählen, auf die bisher im allgemeinen ungelöste Frage der Quantelung der in den Gebilden stattfindenden Vorgänge führt. Nur ganz spezielle Fälle, zu denen der in den ersten Paragraphen behandelte eines Systems von gegenseitig unabhängigen Oszillatoren gehört, lassen die vollständige Berechnung zu. Wir wollen uns jetzt noch der Besprechung anderer solcher Fälle zuwenden, in welchen ebenfalls die Durchführung der Rechnung möglich ist. Das sind diejenigen, bei denen die unmittelbar aufeinanderfolgenden Glieder der Zustandssumme so wenig abweichende Werte besitzen, daß die Summe in ein Integral übergeht. Durch diese Bedingung wird das Grenzgebiet charakterisiert, in welchem die Sätze der Quantentheorie in die der klassischen Theorie einmünden, wobei dann nur der eine Unterschied übrigbleibt, daß die in der klassischen Theorie unbestimmt bleibende Entropiekonstante in der Quantentheorie einen ganz bestimmten Wert besitzt.

In dem bezeichneten Grenzfall stellt sich der große Vorteil ein, daß man zur Berechnung der Zustandssumme die stationären Zustände des Gebildes gar nicht zu kennen braucht, sondern einfach so verfahren kann, daß man den Phasenraum des Gebildes in lauter Zellen von der

Größe h^f teilt, wenn f die Zahl der Freiheitsgrade bedeutet, und dann die Zellen einfach abzählt, indem man jeder Zelle einen stationären Zustand des Gebildes zugeordnet denkt. Auf die Lage und die Form der Zellen kommt es dabei gar nicht weiter an.

Hier ist jedoch ein Punkt zu beachten, der in manchen Fällen eine besondere Überlegung nötig macht, nämlich immer dann, wenn das Gebilde in bezug auf seine Phasenkoordinaten gewisse Symmetrien aufweist. Die Zustandssumme ist über alle Zustände des Gebildes zu erstrecken, aber natürlich über jeden Zustand nur einmal. Wenn nun z. B. ein Gas vorliegt, das aus lauter gleichartigen, nur translatorisch bewegten Molekülen besteht, so erhebt sich die Frage, ob bei konsequenter Anwendung der Definition (1) auf die Berechnung der Entropie des Gases zwei Zellen des Gasphasenraumes, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß zwei oder mehrere Moleküle ihre Phasenkoordinaten (der Lage und des Impulses) miteinander vertauscht haben, als ein einziger oder als zwei verschiedene Zustände in der Zustandssumme zu zählen sind. Nach meiner Meinung, die aber nicht von allen Physikern geteilt wird, kann es nicht zweifelhaft sein, daß das erstere zu geschehen hat. Denn die gemachte Voraussetzung der Gleichartigkeit der Moleküle bedeutet doch gerade, daß zwei derartige Phasenzellen durch kein physikalisches Merkmal voneinander zu unterscheiden sind. Hier kommt der Unterschied scharf zur Geltung, den es ausmacht, ob man den Begriff der Entropie eines Gebildes auf eine Zustandsänderung oder auf einen Zustand gründet. Tut man das erstere, so ist es allerdings bei der Vergleichung der beiden Phasenzellen des Gases etwas anderes, ob alle Moleküle ihre Phasenkoordinaten behalten, oder ob einige von ihnen sie vertauscht haben. Kommt es aber, wie es die Definition (1) voraussetzt, nur auf Zustände als solche an, so ist ein Zustand des Gases vollkommen bestimmt, wenn man weiß, an welchen Orten sich Moleküle befinden und welche Geschwindigkeiten sie besitzen; es hat aber keinen physikalischen Sinn, zu fragen, „welche“ Moleküle das sind, wofern sie wirklich als gleichartig vorausgesetzt sind.

.Damit steht nicht in Widerspruch, daß wir bei den in § 2 betrachteten gleichartigen Oszillatoren solche Zustände derselben, welche sich nur durch Vertauschung der Energien einzelner Oszillatoren unterschieden, als verschieden gezählt haben. Denn die Oszillatoren vertauschen dabei nicht ihre Lagen. Sie sind ja als ruhend, vollständig getrennt und physikalisch unabhängig voneinander vorausgesetzt, lassen sich also jederzeit einzeln identifizieren, was bei Gasmolekülen, die in einem gemeinsamen Raume herumfliegen, nicht der Fall ist, falls man sie nicht bei ihren Bewegungen

fortwährend einzeln im Auge behält, sondern nur von Zeit zu Zeit einen Blick darauf wirft.

Aus diesen Überlegungen ist zu folgern, daß man, falls bei der Auswertung der Zustandssumme für jedes einzelne Molekül über alle Phasenkoordinaten desselben integriert wird, nicht die Zustandssumme selber, sondern ein ganzes Vielfaches derselben erhält, und daß daher das so berechnete Integral nachträglich dividiert werden muß durch die Anzahl der Permutationen, welche die einander gleichen Moleküle des Gases zulassen, also durch $N_1!\,N_2!\,N_3!\ldots$, wenn $N_1, N_2, N_3, \ldots$ die Molekülzahlen der verschiedenen Arten vorstellen. Unterläßt man diese Operation, so erhält man nicht die Zustandsumme des Gases, sondern die Zustandssumme eines Gebildes, welches besteht aus einzelnen Molekülen, von denen jedes für sich allein in einem dem Gasvolumen gleichen, aber leeren Raume herumfliegt.

§ 8. Auf Grund der vorstehenden Überlegungen ist es leicht, die Ausdrücke für die Entropie und für die freie Energie eines aus gegebenen Molekülen bestehenden Gebildes anzusetzen. Betrachten wir z. B. den einfacheren Fall eines aus N gleichartigen Molekülen mit der Masse m bestehenden idealen Gases im Volumen V mit der Energie E und fragen nach der Größe der Entropie. Diese ergibt sich nach (1) aus der Anzahl P derjenigen Zustände des Gases, deren Energie den Betrag E nicht übersteigt. Dieselbe beträgt nach den Überlegungen des § 7:

$$P = \frac{1}{N!}\cdot\int\limits_0^E \frac{d\sigma}{h^{3N}}, \qquad (35)$$

wobei das Phasendifferential:

$$d\sigma = dx_1\,dy_1\,dz_1\,d\xi_1\,d\eta_1\,d\zeta_1 \ldots dx_N\,dy_N\,dz_N\,d\xi_N\,d\eta_N\,d\zeta_N \qquad (36)$$

und die Energie:

$$E = \frac{\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2}{2m} + \cdots + \frac{\xi_N^2+\eta_N^2+\zeta_N^2}{2m}. \qquad (37)$$

Die Ausführung der Integration ergibt:

$$P = \frac{1}{N!}\,\frac{V^N}{h^{3N}}\,\frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}\,(2mE)^{\frac{3N}{2}}. \qquad (38)$$

Nun wollen wir, mit Rücksicht auf die Forderung (3), die Bedingung dafür aufstellen, daß die N Moleküle in thermodynamischem Sinne ein Gas bilden. Wenn $\varDelta E \ll E$ genommen wird, so ist nach (38):

$$\varDelta P = P\,.\left(e^{\frac{3N}{2}\frac{\varDelta E}{E}} - 1\right),$$

und wenn $\Delta P \gg P$ sein soll, so muß sein:

$$\frac{3N}{2}\frac{\Delta E}{E} \gg 1,$$

daher a fortiori

$$N \gg 1.$$

Wenn also die Zahl der Moleküle hinreichend groß genommen wird, kann man immer die Sätze der Thermodynamik anwenden, und erhält für die Entropie aus (1) und (38) mit Anwendung des Stirlingschen Satzes:

$$S = kN \log\left\{\frac{e^{5/2}\, V}{h^3 N} \cdot \left(\frac{4\pi m E}{3N}\right)^{3/2}\right\}, \tag{39}$$

und durch Differentiation aus (2) die Temperatur T.

Eine ganz andere Frage ist es, ob die Summation der Zustände durch eine Integration, wie hier in (35) geschehen, ersetzt werden kann; denn hierbei kommt es auf die benachbarten Zustände eines einzelnen Moleküls an, und es genügt nicht, daß P sehr groß ist; es muß vielmehr sein:

$$\sqrt[N]{P} \gg 1 \qquad \text{oder} \qquad \frac{S}{kN} \gg 1. \tag{40}$$

Dies ergibt aus (38) oder (39) als Bedingung für den idealen, nichtentarteten Zustand des Gases:

$$\frac{V}{h^3 N} \cdot \left(\frac{mE}{N}\right)^{3/2} \gg 1. \tag{41}$$

Die nämlichen Resultate findet man durch die Methode der Berechnung der freien Energie F bei gegebener Temperatur T. Wenn wieder die Summation der Zustände ersetzt wird durch die Integration über alle Phasenzellen, so lautet die Formel (34):

$$F = -kT \log \frac{1}{N!}\int \frac{d\sigma}{h^{3N}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \tag{42}$$

wo nun das Integral in bezug auf die Energie ins Unendliche zu erstrecken ist. Dies ergibt mit Rücksicht auf (36) und (37):

$$F = -NkT \log\left\{\frac{eV}{h^3 N}(2\pi m kT)^{3/2}\right\}, \tag{43}$$

ganz übereinstimmend mit (37), auf Grund der Beziehungen (2) und (18).

Die in (42) vorgenommene Integration ist aber nicht zulässig, wenn der Logarithmand in (43) auf endliche Werte herabsinkt, d. h. wenn nicht mehr:

$$\frac{V}{h^3 N}(mkT)^{3/2} \gg 1, \tag{44}$$

was gleichbedeutend ist mit (41).

In diesem Falle tritt Entartung des Gases ein, an die Stelle der Integrationen treten Summationen, und man hat zu deren Ausführung eine bestimmte Voraussetzung über die Lage und die Form der Phasenzellen nötig, welche nicht ohne Willkür formuliert werden kann. Eine naheliegende Annahme habe ich a. a. O., anknüpfend an die Formel (34), erläutert und durchgeführt. Doch ehe entscheidende experimentelle Daten vorliegen, dürfte es sich nicht lohnen, hier auf nähere Einzelheiten einzugehen. Die endgültige Lösung des ganzen Problems der Gasentartung hängt nach der hier entwickelten Theorie eng zusammen mit der Durchführung der Quantelung der Molekülbewegungen. Sollte sich die Einsteinsche Theorie der Entartung bewähren, so würden wir dann durch sie zu ganz bestimmten eigenartigen Aufschlüssen über die Natur dieser Bewegungen geführt werden.

Berlin, Oktober 1925.

Versuche über Kristallwachstum und Auflösung.

Von M. Volmer und G. Adhikari.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1925.)

Das Vorhandensein einer Adsorptionsschicht eigener Moleküle auf Oberflächen von Kristallen und die Wärmebewegung der Moleküle in ihr wird durch neue Versuche über Kristallwachstum und Auflösung bewiesen.

Die mitzuteilenden Versuche schließen sich an die Beobachtungen von Volmer und Estermann[1]) über die Abscheidung von Quecksilberkristallen aus übersättigtem Dampfe an. Dabei wurde festgestellt, daß die Stoffanlagerung in gewissen Richtungen der Kristalle etwa 1000 mal schneller erfolgt, als auf Grund der Annahme, daß alle auffallenden Moleküle kondensiert werden, zu erwarten ist. In anderer Richtung hingegen zeigen die Kristalle ein langsameres Wachstum, als es der Rechnung entspricht. Daraus wurde geschlossen, daß die aus dem Gasraum einfallenden Moleküle die Fähigkeit besitzen, sich zunächst frei auf der Oberfläche zu bewegen.

Eine Erscheinung, die möglicherweise im Zusammenhang mit der erwähnten Tatsache steht, wurde schon von Lehmann[2]) beobachtet.

„Läßt man einen Tropfen einer in langen Nadeln kristallisierenden Lösung auf einem Objektträger frei verdunsten, so wachsen die Nadeln, solange sie noch klein sind, ganz im Innern der Lösung, schließlich aber treten sie aus der Oberfläche hervor und ziehen diese mit sich, so daß der Tropfen zu einem vielstrahligen Stern verzerrt wird“ [2]).

Lehmann erklärt sich das Phänomen so, daß die aus der Lösung wachsenden Nadeln die Flüssigkeitsgrenze mit sich ziehen. Diese Erklärung trifft wahrscheinlich nicht zu, wie es aus unseren Beobachtungen an unterkühlten Schmelzen hervorgeht.

Wenn man einen auf einer Glasplatte liegenden Benzophenontropfen ein wenig unterkühlt und dann in der Mitte impft, so wachsen nach allen Richtungen schnell Nadeln, zunächst in der Schmelze und schließlich schießen einige über die Grenzen der Schmelze hinaus und wachsen eine Strecke frei weiter. Um dieses Phänomen näher zu studieren, wurde das Wachsen der Nadeln mikrokinomatographisch aufgenommen. Die Versuchsordnung ist folgende: Vor dem Objektiv eines horizontal gestellten Mikroskops wurde eine Glasplatte mit einem Tropfen flüssigen

---

[1]) M. Volmer u. I. Estermann, ZS. f. Phys. 7, 13, 1921, Nr. 1.
[2]) O. Lehmann, Molekularphysik 2, 341, 1888.

Benzonphenons eingeklemmt; die Glasplatte wurde von hinten mit einer Bogenlampe beleuchtet. Hinter dem Okular des Mikroskops wurde der Aufnahmeapparat aufgestellt. Durch das seitliche Beobachtungsloch dieses Apparates konnte man das auf den Film geworfene Bild des Tropfens sehen und so den Umfang des Tropfens durch Justierung des Mikroskops scharf einstellen. Alsdann impfte man in der Mitte, überzeugte sich durch das Beobachtungsloch, daß die Nadeln wuchsen und begann die Aufnahme. Es wurde beobachtet, daß bei großer Unterkühlung unzählig viele Nadeln durcheinander wuchsen, wodurch der Effekt verdeckt wird. Wenn man den Grad der Unterkühlung richtig trifft, so entstehen nach der Impfung nur wenige Nadeln, die langsam über die Grenze der Schmelze hinauswachsen.

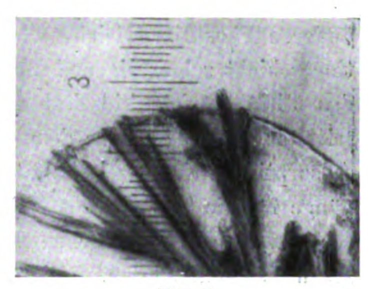


Fig. 1.

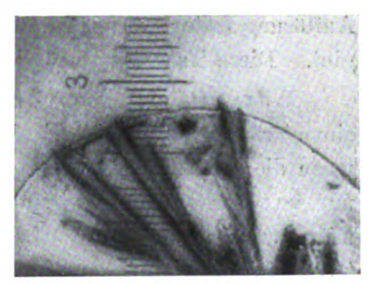


Fig. 2.

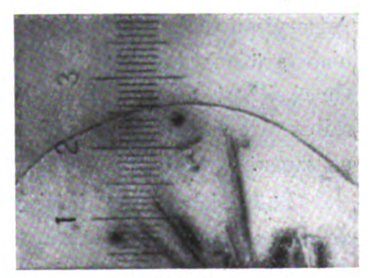


Fig. 3.

Unsere Filmausschnitte (Fig. 1, 2 und 3) zeigen selbst bei einer weitgehenden Vergrößerung, daß eine Verzerrung der Grenze der Schmelze nicht vorhanden ist. Die aus der Schmelze herauswachsenden Nadeln haben nämlich scharf abgegrenzte Kanten, außerdem läßt sich die Grenze der Schmelze bei aufeinanderfolgenden Aufnahmen zur Deckung bringen.

Es fragt sich nun, wie die zum Wachstum notwendige Materie auf die Spitze gelangt. Da sie durch das Innere des Kristalls nicht dorthin kommen kann, muß sie auf der Oberfläche der wachsenden Spitze entlang gewandert sein; mit anderen Worten: Die aus der Schmelze herausschießende Spitze muß von einer unsichtbaren Adsorptionsschicht umgeben sein, in der die Moleküle von der Schmelze bis zur Spitze hin gleiten und dort zum Aufbau der herauswachsenden Nadel verwendet

werden. Die Länge der herausragenden Spitzen ist, wie man auf den photographischen Aufnahmen ausmessen kann, von der Größenordnung 10^{-1} mm[1]).

Kann demnach das Wandern der Moleküle über die Oberfläche beim Wachsen eines Kristalls als gesichert gelten, so folgt, daß ein mit einer anderen Phase im Gleichgewicht befindlicher Kristall mit einer Adsorptionsschicht seiner eigenen Moleküle umgeben ist, vorausgesetzt, daß man das Gleichgewicht kinetisch auffassen darf. Dann muß auch dem Austritt eines Moleküls aus dem Gitter in die neue Phase der Zustand der Adsorption zwischengeschaltet sein. Bei der Bedeutung, die diese Vorgänge für die Theorie des Kristallwachstums besitzen, erschien es wünschenswert, die Oberflächenwanderung der Moleküle auch bei der Auflösung sicherzustellen. Die Handhabe hierzu gibt die Erkenntnis, die in der Arbeit von Volmer und Mahnert[2]) gewonnen wurde, nämlich daß es neben der Verdampfung und Lösung in Flüssigkeiten noch eine Auflösung fester Körper in Oberflächen nicht benetzender Flüssigkeiten gibt. Diese Tatsache ermöglicht folgenden Versuch:

Wenn man eine Benzophenonkristallnadel von einer Seite mit hintereinanderfolgenden Quecksilbertropfen in Berührung bringt, so können, wenn die zitierten Annahmen richtig sind, die Benzophenonmoleküle nicht nur von der Berührungsstelle Benzophenonkristall–Quecksilberoberfläche mitgenommen werden, sondern auch die vermöge des eventuell auftretenden Flächendichtengefälles in der Adsorptionsschicht aus der weiteren Umgebung zuwandernden.

Voraussetzung für die Entstehung eines merklichen Gefälles in der Adsorptionsschicht ist es, daß der Austritt der Moleküle aus dem Gitter nicht größenordnungsweise schneller erfolgt als die Wegnahme durch die Quecksilbertropfen. Den Ausfall des Experimentes kann man daher, selbst wenn die Adsorptionsschicht tatsächlich existiert, nicht voraussagen.

Läßt sich aber wirklich eine Abnahme an der Kristallnadel an anderer als an der Berührungsstelle bei Ausschaltung von Nebeneffekten, wie Verdampfung, nachweisen, so wird dadurch bei der Auflösung experimentell der Beweis für die Richtigkeit der Annahme einer Adsorptionsschicht und der Wärmebewegung in ihr erbracht.

---

[1]) Hierhingehörende Beobachtungen wurden auch gemacht von K. Schaum, ZS. f. anorg. Chem. **148**, 218, 1925.

[2]) M. Volmer u. Mahnert, ZS. f. phys. Chem. **115**, 239—252, 1925.



Nach vielen Vorversuchen erwies sich die folgende als die zweckmäßigste Versuchsanordnung.

Das Quecksilber tropfte aus einer nach oben umgebogenen Kapillarspitze, die durch einen Gummischlauch mit einem Quecksilberreservoir verbunden war. Eine Schraubquetschbahn am Gummischlauch diente zur Regulierung der Austropfgeschwindigkeit, die ungefähr 30 Tropfen pro Minute betrug. An dem Stativ, das die Kapillarspitze festhielt, konnte man einen Griff befestigen, an dem ein kurzes horizontales Rohr angelötet war. Der Griff war mit Mikrometerschrauben so versehen, daß das Rohr sowohl parallel zu sich als auch in vertikaler Ebene bewegt werden konnte. Ein Metallzylinder, der genau in dieses Metallrohr hineinpaßte und mit einer Schraube festzuklemmen war, trug eine Glasspitze, die ihrerseits die angeschmolzene Kristallnadel trug. Zur Beobachtung diente ein Mikroskop mit Okularskale, das auf einem schweren Stativ fest eingeklemmt und horizontal und vertikal zu bewegen war. Außerdem konnte das Mikroskop zur Feineinstellung des Bildes durch eine Mikrometerschraube in Richtung seiner Achse bewegt werden. Zunächst wurde das Mikroskop so eingestellt und justiert, daß der größte Kugelkreis des Quecksilbertropfens sich scharf gegen den hell beleuchteten Hintergrund abhob. Dann wurde die Kristallnadel ins Gesichtsfeld gebracht und mit Hilfe der einen Mikrometerschraube am Griffe wurden ihre Umrisse scharf eingestellt. Die zweite Mikrometerschraube (vertikale Bewegung) ermöglichte nun, die Kristallnadel derart im Gesichtsfeld des Mikroskops so zu heben oder zu senken, bis sie nur seitlich in dem Augenblick von dem Quecksilbertropfen berührt wurde, in dem er seinen maximalen Umfang erreichte. Gut ausgebildete kleine Kristalle erhielt man durch Kristallisation aus Alkohol. Durch seitliche Berührung mit aufeinanderfolgenden Quecksilbertropfen konnte man das eine Ende zu einer spitzen Nadel „abschleifen". Mit einer so hergestellten Kristallnadel, wurde der eigentliche Versuch ausgeführt. Im Gesichtsfeld des Mikroskops sah man dann den folgenden periodischen Vorgang. Der scharfe Schatten eines wachsenden Quecksilbertropfens bewegte sich langsam auf die scharf abgebildete Kristallnadel zu, berührte sie seitlich an einer Stelle, 20 bis 30 Teilstriche der Okularskale von der Spitze entfernt, schmiegte sich an die Kristallnadel an, so daß er sich schließlich, je nach der Einstellung, bis auf 2 bis 13 Teilstriche der Spitze näherte, darauf entfernte er sich wieder, riß gleich nachher ab und verschwand aus dem Gesichtsfeld. Innerhalb von 10 Minuten ließ sich eine deutliche Abnahme der Spitzen um 1 bis 3 Teilstriche, je nach der Entfernung der Spitze von der Berührungsstelle, wahrnehmen.

Zur Erleichterung der Beobachtung wurde hinter dem Okular des Mikroskops ein photographischer Apparat aufgestellt, so daß man auf der Mattscheibe ein vergrößertes Bild erhielt. Die für diesen Aufbau notwendige höhere Helligkeit im Gesichtsfeld wurde durch eine Bogenlampe gewonnen, deren Licht auf eine hinter der Kapillarspitze angebrachte Mattscheibe durch ein Linsensystem konzentriert wurde. Bedeckt man dann das auf der Mattscheibe entworfene Bild mit schwarzem Papier so, daß nur das äußerste Ende der Kristallnadel zu beobachten war, so war leicht festzustellen, daß dieses immer unberührt blieb.

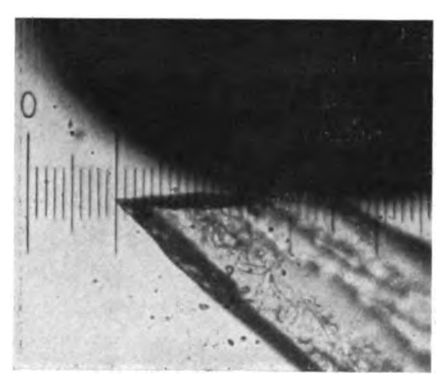


Fig. 4.

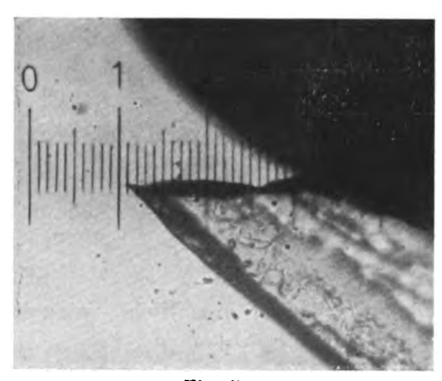


Fig. 5.

Die beiden Aufnahmen (Fig. 4 u. 5), die in einem Abstand von 12 Minuten gemacht wurden, zeigen eine Abnahme der ziemlich dicken Spitze um einen Teilstrich. Man überzeugt sich leicht durch die Beachtung einiger Merkmale am Kristall, daß die Kristallnadel sich relativ zur Okularskale nicht verschoben hat.

Es ist noch der Einwand zu entkräften, daß die Abnahme der feinen Spitze auf reine Verdampfung zurückzuführen sei. Leerversuche zeigten aber selbst nach einer Stunde keine sichtbare Abnahme der feinen Kristallspitze. Der durch Verdampfung eintretende Gewichtsverlust läßt sich direkt durch Wägung auf einer Mikrowage feststellen; er beträgt bei 18^0 C etwa $5 \cdot 10^{-8}$ g pro Stunde. Auf Grund dieser Angabe und einer Überschlagsrechnung kommt man für eine Spitze, die noch feiner als die gewöhnlich benutzte war, auf eine Abnahme von weniger als einem Teilstrich pro Stunde, während unser Effekt eine Abnahme von mehreren Teilstrichen schon nach 10 Minuten liefert. Man könnte noch an eine Erhöhung der Verdampfungs-

geschwindigkeit durch die Nachbarschaft der Quecksilbertropfen denken. Läßt man aber die herausquellenden Quecksilbertropfen bis in die unmittelbare Nähe (näher als einen Teilstrich der Skale) der feinen Kristallspitze reichen, ohne sie jedoch mit dem Kristall irgendwie in Berührung kommen zu lassen, so war wiederum keine Abnahme der Spitze, selbst nach einer Stunde wahrzunehmen.



Fig. 6.



Fig. 7.

Um absolut sicher zu sein, daß nicht doch infolge einer möglicherweise beim Abreißen auftretende Vibration des Tropfens eine momentane Berührung der Spitze erfolgte, die infolge ihres schnellen Verlaufs dem Auge hätte entgehen können, wurden mehrere Versuche kinematographisch aufgenommen. Die Aufnahmen, die bei einem Umdrehungstempo, welches 16 Bilder pro Sekunde lieferte, erhalten wurden, lassen die Tropfen in allen Stadien verfolgen. Aus den ausschnittsweise wiedergegebenen Filmaufnahmen (Fig. 6 u. 7) ist die im ganzen Filme vorhandene kürzeste

Entfernung der Berührungsstelle des Tropfens von der Spitze zum Beginn (6) und am Schlusse (7) des Versuches zu erkennen. Sie unterschreitet nie 10 Skalenteile, dabei ist die Spitze um einen Teilstrich kürzer geworden. Durch eine große Anzahl von Versuchen überzeugte man sich von der jederzeit leichten Reproduzierbarkeit.

Durch diese Experimente ist das Vorhandensein einer Schicht beweglicher Moleküle an Oberflächen von Kristallen bewiesen und damit der Ausgangspunkt zu dem an anderer Stelle[1]) mitgeteilten Entwurf für eine Theorie des Kristallwachstums sichergestellt. Es ergibt sich als notwendige Folge, daß Auflösung und Wachstum eines Oberflächenelementes des Kristalls nicht unabhängig sein kann von dem Charakter der umgebenden Flächenelemente. Dieser Befund steht im Widerspruch zu der Annahme einer unter bestimmten Bedingungen konstanten, d. h. nur von der Richtung des Flächenelementes abhängigen Wachstum- und Auflösungsgeschwindigkeit. Die auf dieser Hypothese[2]) ruhende formale Kristallwachstumstheorie ist daher für kleine Kristalle nicht haltbar.

Berlin, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

---

[1]) M. Volmer, ZS. f. phys. Chem. **102**, 268, 1922.

[2]) Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle. Vortrag, gehalten auf der 82. Versamml. D. Naturforscher u. Ärzte. Leipzig, W. Engelmann, 1910.

Bemerkung zu dem Aufsatz von Otto Klemperer über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien[1]).

Von **E. Warburg** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 21. November 1925.)

Historisches zur Entdeckung des Geschwindigkeitsverlustes von Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Materie. — Erzeugung homogener Kathodenstrahlen durch die Influenzmaschine.

In dem in der Überschrift genannten Aufsatz heißt es S. 532: „Die Geschwindigkeitsverluste der Kathodenstrahlen in Metallfolien hat zuerst Lenard untersucht, er fand bei etwa 30 kV schnellen Kathodenstrahlen geringe homogene Geschwindigkeitsverluste". Letzteres trifft nicht zu. Wied. Ann. **52**, 28, 1894, sagt Herr Lenard: „Die Lage des abgelenkten Flecks — wurde nun beobachtet bei abwechselnd vor- und weggeschobenem Aluminiumschirm, ohne daß je eine Verschiebung hätte aufgefunden werden können —. Es gelang also überhaupt nicht, durch irgend welche Veränderung im Beobachtungsraume etwas an der Ablenkbarkeit der Strahlen zu ändern". Freilich werden von Herrn Lenard 24 Jahre später, nachdem inzwischen (1902) der Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Metallblätter von Leithäuser entdeckt worden war, jene Versuche etwas anders dargestellt[2]). Als möglicher Fehler in den beobachteten Ablenkungen waren 1894 $\pm$ 5 Proz. angegeben. Dieser Betrag wird neuerdings einigermaßen willkürlich auf $\pm$ 10 Proz. erhöht und in Tafel 1, l. c., ein Geschwindigkeitsverlust entsprechend + 10 Proz. zusammen mit wirklich beobachteten Geschwindigkeitsverlusten eingetragen. Dieses gänzlich unzulässige Verfahren ermöglicht es Herrn Lenard, sich mit der Jahreszahl 1894 an die Spitze derjenigen zu stellen, welche Geschwindigkeitsverluste wirklich beobachtet haben, und zwar, wie die zitierte Äußerung des Herrn Klemperer zeigt, mit gutem Erfolg.

In der erwähnten Schrift unterzieht Herr Lenard die im Berliner Physikalischen Institut in den Jahren 1901 bis 1904 ausgeführten Untersuchungen über Kathodenstrahlen einer mehr als lebhaften Kritik, er

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 532, 1925.
[2]) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Abh. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch. 1918, S. 54.



spricht von verfehlter Spekulation, Fälschung der Geschwindigkeitsmessung, quantitativem Mißerfolg u. a. Diese Kritik richtet sich in erster Linie gegen den Gebrauch der Influenzmaschine zur Erzeugung homogener Kathodenstrahlen. Hierüber sagen die Herren Alberti und Zickner[1]), welche neuerdings zu Aufnahmen mittels der Braunschen Röhre die gleiche Methode benutzt haben: „Die Influenzmaschine ist zur Erzeugung homogener Kathodenstrahlen zuerst im Berliner Physikalischen Institut benutzt worden [E. Gehrcke, Ann. d. Phys. (4) **8**, 81, 1902; G. Leithäuser, ebenda **15**, 283, 1904]. Gegen diese Anordnung hat Lenard den Einwand erhoben, daß die Influenzmaschine keine konstante Spannung liefert. Es sollen ungewollte Schwingungsvorgänge von starker Intensität auftreten, welche einen entsprechenden Wechsel in der Geschwindigkeit der Strahlen bedingen. Wäre diese Anschauung richtig, so müßten die abgelenkten Kathodenstrahlen auf dem Fluoreszenzschirm einen sehr viel breiteren Fleck ergeben als die unabgelenkten. Von einer derartigen Erscheinung war bei der vorliegenden Untersuchung nichts zu bemerken, ebensowenig wie dies in den Fig. 2 und 3 der Gehrckeschen und in den Fig. 2a und 2b der Leithäuserschen Arbeit, l. c., der Fall ist."

In der Tat fand z. B. Leithäuser, l. c., daß die durch ein Loch im Blättchen gegangenen Strahlen im Magnetfeld nur abgelenkt, nicht dispergiert wurden, was beweist, daß die auffallenden Strahlen homogen waren; daß aber die durch das Blättchen gegangenen Strahlen dispergiert wurden, also inhomogen geworden waren, und zwar in um so höherem Maße, je kleiner die Geschwindigkeit der auffallenden Strahlen. Dies ist neuerdings wieder durch die nach ganz anderer Methode angestellten Versuche des Herrn Klemperer völlig bestätigt. Verschiedene Elektronen, die das Blättchen mit derselben Geschwindigkeit treffen, werden also beim Durchgang durch dasselbe verschieden beeinflußt. Dies erklärt sich dadurch, daß sie eine verschiedene, nach Wahrscheinlichkeitsprinzipien zu berechnende Zahl von Stößen erleiden, wie ich näher begründet habe[2]).

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Kritik des Herrn Lenard ebenso unbegründet ist wie seine allgemeine Behauptung, daß „die Geschwindigkeitsverluste in der Materie bei Strahlendurchgang in ursprünglicher Richtung nahe einheitlich sind".

Charlottenburg, den 20. November 1925.

---

[1]) E. Alberti und G. Zickner, Jahrb. d. drahtlosen Telegraphie u. Telephonie **19**, 2, 1922. Mitteil. a. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt. Siehe übrigens auch H. Starke, Phys. ZS. **23**, 404, 1922.

[2]) E. Warburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 9, 1904.

Ultrarote Spektren von Lösungen.

Von **O. Reinkober** in Greifswald.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1925.)

1. Es werden die ultraroten Absorptionsspektren von Wasser, einigen Alkoholen und konzentrierten Lösungen von NH_4Cl in diesen Lösungsmitteln im Wellenlängengebiet von 2 bis 9,5 μ untersucht, außerdem einige Reflexionsspektren von wässerigen Lösungen. — 2. An Lösungen von Ammoniumhalogensalzen wird festgestellt, daß die innere Eigenschwingung des NH_4-Ions (Kations) beim Übergang der festen Substanz in Lösung sich im Gegensatz zu den bisher untersuchten inneren Eigenfrequenzen von Anionen nicht nach größeren, sondern nach kleineren Wellenlängen verschiebt. — 3. An der NH_4-Absorptionslinie bei 7 μ wird ein Einfluß der Lösungsmittel auf die Größe der Verschiebung untersucht. Die Verschiebung ist für die 7 μ-Linie bei fünf verschiedenen Lösungsmitteln innerhalb von einigen hundertstel μ die gleiche, ein merklicher Unterschied in der Beeinflussung der inneren Eigenfrequenz durch die verschiedenen Lösungsmittel also nicht festzustellen.

Die Spektren wurden mit einem lichtstarken Spiegelspektrometer mit Steinsalzprisma und linearer Thermosäule aufgenommen. Das benutzte Drehspulgalvanometer hatte in Verbindung mit der Thermosäule bei 5 Ohm innerem Widerstand eine effektive Voltempfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-9}$ Volt für den kleinsten sicher ablesbaren Skalenteil. Als Strahlungsquelle diente ein Nernstbrenner.

Die Spektren sind in der Weise aufgenommen, daß mindestens in Abständen von 0,1 μ, häufig in noch engeren Intervallen die einzelnen Intensitätswerte beobachtet wurden. Außerdem ist im allgemeinen jeder Punkt der Mittelwert von mehreren zeitlich oft weit auseinanderliegenden Einzelbeobachtungen. Die relativen Spektrometerspaltbreiten sind durchweg in den Figuren mit horizontalen Strichen angegeben. Zur Festlegung der Absolutwerte der Wellenlängen dienten einzelne Normalwellenlängen, und zwar diejenigen der Absorptionsmaxima von Kohlensäure und Wasserdampf der Zimmerluft bei 4,34 bzw. 6,52 μ und die sehr scharfe Absorptionslinie einer dünnen Schicht von Ammoniumchlorid bei 7,04 μ [1]). Eine solche läßt sich ohne Schwierigkeit dadurch herstellen, daß man das Ammoniumchlorid auf eine kleine Flußspat- oder Glimmerplatte durch Sublimation in der erforderlichen Schichtdicke aufträgt. Diese Dicke ist erreicht, wenn die Schicht eben anfängt, für sichtbares

---

[1]) Der Wert 7,04 μ gegenüber dem früher angegebenen 7,07 ist durch eine Verbesserung der benutzten Dispersionskurve des Steinsalzes begründet. Vgl. hierzu W. W. Coblentz, Scient. Pap. Bur. of Stand. **16**, 701, 1920.



Licht undurchsichtig zu werden und läßt sich ohne Schwierigkeit durch einiges Probieren ermitteln. Die Verwendung derartiger Normalen für die Festlegung des Spektrums läßt gegenüber der häufig gebrauchten Einstellung eines Nullpunktes mit Natriumlicht, auf welche die Trommeleinstellung des Spektrometers bezogen wird, eine merkliche Steigerung der Genauigkeit erreichen und ist mit geringerem Aufwand an Mühe und Zeit durchzuführen. Bei dem CO_2-Absorptionsmaximum, das zufällig an der Grenze der Glasabsorption liegt, ist natürlich zu berücksichtigen, ob man mit einem Glas- oder Metallschirm zum Unterbrechen der Strahlung arbeitet; die oben angegebene Wellenlänge bezieht sich auf letzteren Fall. Bei Verwendung des von mir benutzten Glasschirmes lag das Absorptionsmaximum dagegen bei 4,25 μ; doch wird diese Wellenlänge natürlich mit der Dicke des Glasschirmes etwas variieren. Die Schärfe der genannten Absorptionsmaxima ist ausreichend, um eine Genauigkeit der Wellenlänge von etwa $\pm 0,02\,\mu$ zu gewährleisten. Ihre gegenseitige Lage, sowie auch ihr Verhältnis zu den leicht zu untersuchenden Reflexionsmaximis von Quarz bei 8,40 und 9,02 μ wurde öfter kontrolliert und befriedigend konstant gefunden. Die Genauigkeit der in den Kurven und Tabellen angegebenen Wellenlängen hängt jedoch nicht nur von der oben angegebenen Spektrometergenauigkeit, sondern auch von den Kurvenformen ab, so daß bei flachem Maximum oder Minimum die Zuverlässigkeit der angegebenen Werte auch eine etwas geringere sein kann. An besonders in Betracht kommenden Stellen des Spektrums mußte deshalb durch öftere Wiederholung der Messungen die Genauigkeit zu verbessern gesucht werden. Die Abweichungen von den richtigen Werten dürften demnach nirgends mehr als einige hundertstel μ, an Stellen günstiger Kurvenformen nur 0,01 bis 0,02 μ betragen.

Da das Absorptionsvermögen der untersuchten Flüssigkeiten beträchtliche Werte aufweist, konnte nur die Benutzung sehr dünner Schichten für die Absorptionsmessung Erfolg versprechen.

Die Flüssigkeiten wurden zwischen zwei Flußspatplatten gebracht, deren gegenseitige Entfernung durch dazwischengelegte Haardrähte von 20 μ Stärke reguliert wurde. Bei Verwendung der Alkohole erwies es sich als nötig, die Fuge am Rande der aufeinandergelegten Platten äußerlich zu verkitten, um ein Verdunsten der Flüssigkeit während der Messungsreihe zu verhindern. Es wurden dann die Strahlungsintensitäten verglichen, die das Galvanometer anzeigte, wenn einmal die Flußspatplatten mit der Flüssigkeitsschicht und andererseits nur die direkt aufeinandergelegten Platten sich im Strahlengang befanden. Besondere

Versuche zeigten, daß Interferenzen als Störungsquelle nicht in Betracht kommen konnten. Da es im wesentlichen hier nur auf die Wellenlängen der Absorptionsfrequenzen ankam, konnte auf eine Korrektion der durchgelassenen Intensitäten wegen der Reflexionsverluste an den Plattenoberflächen verzichtet werden. Aus dieser Vernachlässigung erklärt sich auch das Ansteigen der Durchlässigkeitskurven an einzelnen Stellen, besonders im kurzwelligen Gebiet, auf mehr als 100 Proz. Denn die Re-

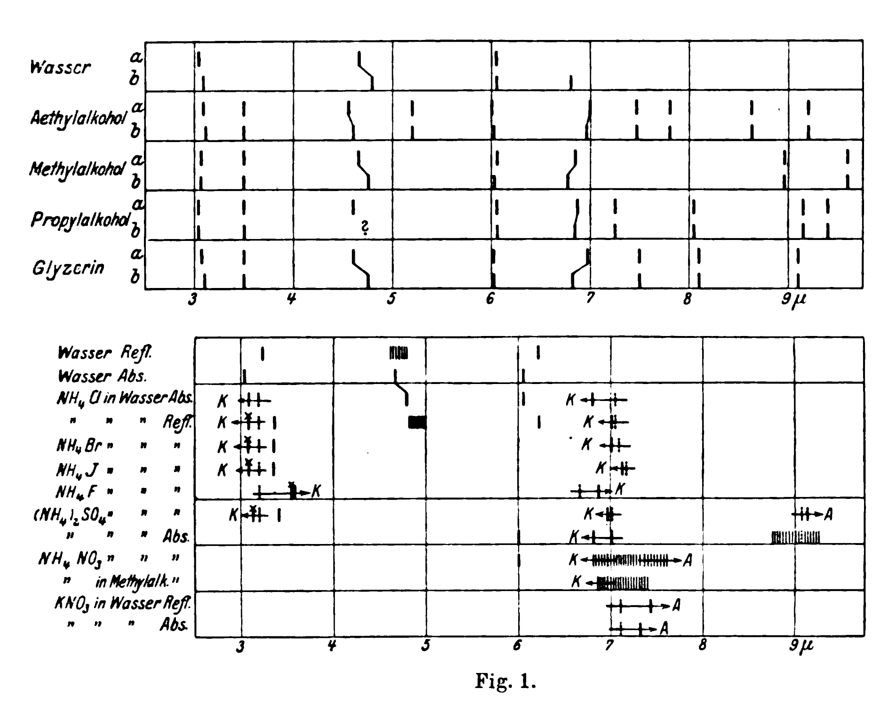


Fig. 1.

flexionsverluste sind natürlich geringer, wenn sich eine Flüssigkeit mit einem Brechungsexponent größer als 1 zwischen den Platten befindet, als wenn diese durch eine Luftschicht getrennt sind.

Die beobachteten Spektren sind als Linienspektren in Fig. 1 ohne Berücksichtigung der Intensitäten der einzelnen Linien eingetragen und mit den Zahlenwerten ihrer Wellenlänge in der Tabelle zusammengestellt, während die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien sich aus den weiteren Figuren entnehmen lassen (Fig. 3 und 6).

Das Reflexionsspektrum von Wasser zeigt zunächst die aus früheren Untersuchungen bekannten Verhältnisse (Fig. 1 und 2). Scharfe Reflexionsmaxima finden sich bei 3,23 und 6,22 μ. Rubens und Laden-

Tabelle der Eigenfrequenzen.

Reflexion des festen Salzes														
			Wasser, Absorption	3,04		4,66		6,05						
			„ Reflexion	3,23		4,7		6,22						
3,20	7,04		NH_4Cl in Wasser, Absorption . .	3,09		4,79		6,05	6,80					
3,20	7,04		„ „ „ Reflexion . .	3,08		4,85		6,22	7,01					
3,20	7,07		NH_4Br „ „ „ . .	3,07		—		—	7,00					
3,2	7,14		NH_4J „ „ „ . .	3,07		—		—	7,12					
3,2	6,65		NH_4F „ „ „ . .	3,57		—		—	6,87					
			Äthylalkohol	3,09	3,5	4,55	5,2	6,00	7,00		7,47	7,81	8,63	9,2
			Methylalkohol	3,07	3,5	4,65		6,06	6,85		8,97	9,6		
			Propylalkohol	3,04	3,5	4,6		6,05	6,87		7,25	8,05	9,15	9,40
			Glycerin	3,07	3,5	4,6		6,02	6,97		7,5	8,1	9,0	
3,20	7,04		NH_4Cl in Äthylalkohol	3,11	3,5	4,6	5,2	6,03	6,96		7,48	7,8	8,63	9,2
3,20	7,04		„ „ Methylalkohol	3,06	3,5	4,76		6,03	6,77		8,96	9,6		
3,20	7,04		„ „ Propylalkohol	3,04	3,5	?		6,06	6,84		7,25	8,05	9,15	9,40
3,20	7,04		„ „ Glycerin	3,10	3,5	4,75		6,02	6,82		7,5	8,1	9,0	
{ 3,3	7,04	(NH_4)	$(NH_4)_2SO_4$ in Wasser, Reflexion	3,13		—		—	6,97		9,12			
{ 9,04		(SO_4)	„ „ „ Abs. . .	—		—		6,01	6,79		8,75	bis	9,25	
{ 7,00		(NH_4)	NH_4NO_3 „ „ „ . .	—		—		6,05	6,7	bis	7,8			
{ 7,39		(NO_3)	„ in Methylalkohol, Abs.	—		—		—	6,7	bis	7,6			
7,10			KNO_3 in Wasser, Reflexion . .	—		—		—			7,44			
7,10			„ „ „ Absorption .	—		—		—			7,22			

burg[1]) geben für diese Wellenlänge die Werte 3,25 und 6,21 an, mit denen die hier gefundenen Werte gut übereinstimmen. F. Gehrts[2]) findet die Werte 3,2 und 6,2 μ. Das Reflexionsvermögen für die Wellenlängen der Maxima ist bei den früheren Messungen zu 3,90 und 2,50 Proz. bzw. 4,35 und 2,42 Proz. angegeben, während in den vorliegenden Kurven die Intensitäten 3,4 und 2,4 Proz. aufweisen. Der geringere Wert bei der kleineren Wellenlänge, ebenso wie das Fehlen des von Gehrts und Ångström angegebenen, unmittelbar vor einem Maximum liegenden Minimums ist wohl auf Unterschiede in der Spektrometerspaltbreite zurückzuführen. F. Gehrts hatte in dem Gebiet zwischen den beiden angegebenen Wellenlängen keine weiteren Maxima konstatiert, trotzdem aus dem Verlauf des Absorptionsvermögens von Wasser das Vorhanden-

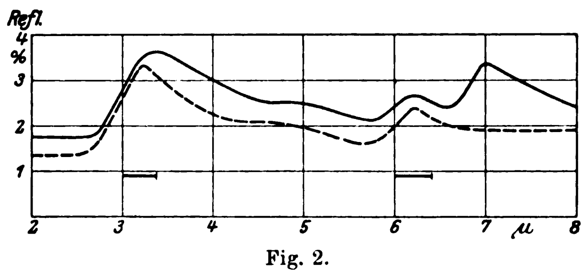


Fig. 2.

Reflexion NH_4Cl. – – – Wasser. ——— Lösung.

sein einer Eigenschwingung in dieser Gegend sichergestellt ist (Fig. 6). In den Kurven der Fig. 2 findet sich durch eine schwache Erhebung diese Eigenschwingung bei 4,7 μ angedeutet, wo sie auch schon von Rubens und von Ångström beobachtet wurde.

Das Reflexionsspektrum einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid in Wasser zeigt die ausgezogene Kurve von Fig. 2. Zu den Frequenzen des reinen Wassers tritt hier die Ammoniumschwingung bei 7,01 μ, gegen die Frequenz der Reflexion an der festen Substanz um einige hundertstel μ nach kürzeren Wellen verschoben. (Die Verschiebungsrichtung der Frequenz beim Übergang der festen Substanz in Lösung ist in der Spektrentafel Fig. 1 überall durch einen Pfeil gekennzeichnet.) Von den Wasserfrequenzen erscheint die bei 6,22 μ in der Lösung an derselben Stelle. Das schwache Maximum bei 4,7 μ scheint nach längeren Wellen zu wandern, genaue Angaben lassen sich hier allerdings wegen der Flachheit der Kurvenerhebungen nicht machen. In

[1]) Rubens und E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 16, 1909.
[2]) F. Gehrts, Ann. d. Phys. **47**, 1059, 1915.

der Gegend bei 3 μ haben wir die höchste Erhebung der Kurve bei 3,36 μ. Wie früher gezeigt[1]), ist diese Wellenlänge jedoch nicht als die der Resonanzlage zugehörige anzusehen. Bei der hier vorliegenden Kurvenform, die von kurzen Wellen kommend einen steilen Anstieg besitzt und nach Überschreiten des Maximums ganz allmählich abfällt, hat die Spaltbreite des Spektrometers großen Einfluß auf die Lage des Maximums in dem Sinne, daß letzteres mit abnehmender Spaltbreite stark nach kürzeren Wellen verschoben wird. Ein zur quantitativen Orientierung mit größeren Intensitäten, als sie hier zur Verfügung standen, angestellter Versuch zeigte, daß beim Übergang von der hier benutzten Spaltbreite von relativ 0,38 μ zu einer solchen von 0,07 μ sich die Lage des Reflexionsmaximums um 0,28 μ nach kürzeren Wellen verschiebt, so daß die wahre Lage des Reflexionsmaximums für die Lösung bei 3,08 μ zu suchen ist. Da die durch ein viel schärferes Maximum dargestellte Resonanzstelle des reinen Wassers bei 3,23 μ liegt und man in Analogie zu der Unveränderlichkeit des 6 μ-Maximums bei der Aufnahme der gelösten Substanz auch bei dem 3 μ-Maximum, das etwa dieselbe Struktur aufweist wie das erstere, dieselbe Unveränderlichkeit der Schwingungszahl des reinen Wassers bei der Aufnahme der gelösten Substanz annehmen darf, wird man der Eigenfrequenz des gelösten Ammoniumions die Wellenlänge von 3,08 μ zuzuschreiben haben, kann also auch hier eine Verschiebung nach kürzeren Wellen gegenüber der festen Substanz feststellen. Dieses Wandern der Wellenlänge nach kleineren Werten ist auffallend, da an den bisher in dieser Beziehung untersuchten Substanzen beim Übergang in Lösung eine Verschiebung der inneren Eigenfrequenzen nach längeren Wellen gefunden wurde[2]). Diese Erscheinung läßt sich vielleicht damit in Verbindung bringen, daß es sich bei allen Salzen, bei denen die letztere Verschiebungsrichtung festgestellt wurde, um innere Eigenfrequenzen eines komplexen Anions handelte, während wir es bei den Ammoniumhalogenen mit dem Kation als komplexer Gruppe zu tun haben. Als Kontrolle wurde nochmals die Lage des Reflexions- und außerdem des Absorptionsmaximums bei 7 μ für KNO_3, bei dem nur die dem Anion zugehörige Wellenlänge zu erwarten ist, geprüft. Für die Reflexionswellenlänge ergab sich (Fig. 3) 7,44 μ, während Gehrts (l. c.) 7,5 μ angibt. Die feste Substanz zeigt nach Pfund und Coblentz[3])

---

[1]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. 3, 323, 1920.

[2]) Vgl. besonders F. Gehrts, l. c.

[3]) A. H. Pfund, Astrophys. Journ. 24, 19, 1906; W. W. Coblentz, Investigations of Infrared Spectra V, 1908.

selektive Reflexion bei 7,05 bzw. 7,15 μ, im Mittel also 7,10 μ. Das Absorptionsmaximum liegt bei 7,22 μ, also auch die Absorption, welche die selektive Wellenlänge gegenüber der Reflexion nach kurzen Wellen verlegt angibt, zeigt noch eine bedeutende Verlängerung der Welle beim Übergang der Substanz in Lösung.

Um die entgegengesetzte Verschiebung der inneren Eigenschwingungen von Anion und Kation weiter zu untersuchen, erschienen solche Salze am

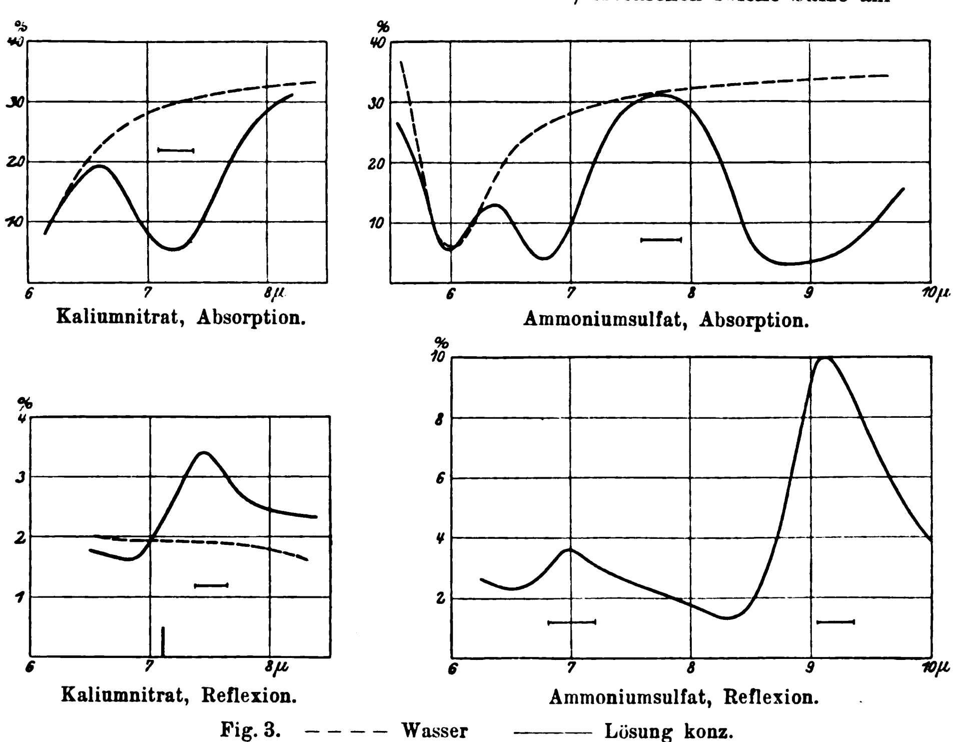
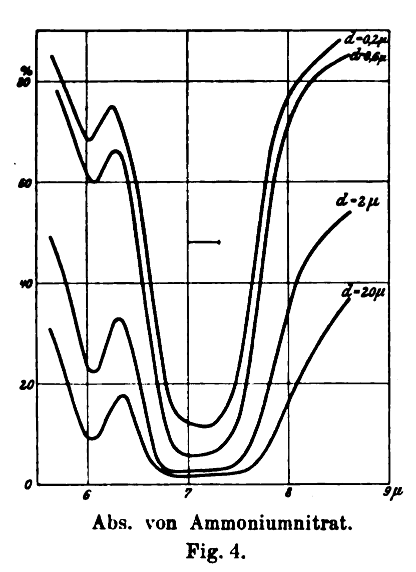


Fig. 3. – – – – Wasser ——— Lösung konz.

geeignetsten, die aus beiden Ionen gleichzeitig zusammengesetzt sind, z. B. Ammoniumsalze verschiedener Säuren. In der erwähnten Abhandlung von F. Gehrts ist schon die Reflexionskurve von wässeriger Ammoniumnitratlösung mitgeteilt, die, was dort nicht beachtet ist, bei 6,9 oder 7,0 μ einen Knick aufweist, welcher der Einwirkung der NH_4-Frequenz zuzuschreiben ist; die NO_3-Frequenz gibt Gehrts mit 7,5 bis 7,55 μ an. Wie ich früher festgestellt habe, liegen die entsprechenden Reflexionsmaxima von festem NH_4NO_3 bei 7,00 und 7,39 μ. Während bei der letzteren Schwingung (NO_3) in Lösung eine deutliche Vergrößerung der Wellenlänge zu bemerken ist, zeigt erstere (NH_4) eine solche sicher

nicht, sondern es scheint im Gegenteil eine schwache Verschiebung nach kleineren Wellenlängen vorhanden zu sein. — Als zweites Salz, bei dem beide Ionen zusammengesetzte Struktur haben, wurde Ammoniumsulfat auf Reflexion und Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 6 und 10 μ geprüft. Als Eigenfrequenzen finden sich bei Reflexion an der konzentrierten Lösung 6,97 (NH_4) und 9,12 μ (SO_4). F. Gehrts (l. c.) hat das langwellige Maximum derselben Lösung bei 9,1 festgestellt mit der gleichen Höhe des Reflexionsvermögens, wie es die Kurve der Fig. 3 aufweist. Das NH_4-Maximum liegt außerhalb des von Gehrts untersuchten Gebietes.



Abs. von Ammoniumnitrat.
Fig. 4.

Nach dem früher (l. c.) von mir mitgeteilten Verlauf des Reflexionsspektrums des festen Salzes liegen bei diesem die Stellen selektiver Reflexion bei 7,01 und 9,04 μ. Auch hier tritt also beim Übergang in Lösung eine schwache Verschiebung der Wellenlänge des Kations nach kleineren, starke Verschiebung des Anions nach größeren Wellenlängen auf. Der Versuch, auch das Absorptionsspektrum des Ammoniumsulfats zur Untersuchung der Verschiebungen heranzuziehen, hatte wenig Erfolg, da hier auffallende Verbreiterungen einzelner Linien auftreten. Fig. 3 zeigt das Absorptionsspektrum von Ammoniumsulfat von 5,5 bis etwa 10 μ. Die Ammoniumfrequenz erscheint bei 6,80 μ, und zwar in derselben Schärfe und Wellenlänge, wie sie z. B. das Absorptionsspektrum von Ammoniumchlorid aufweist (Fig. 5). Die Genauigkeit, mit der die Absorptionskurve des $(NH_4)_2SO_4$ die Wellenlänge abzulesen gestattet, ist etwa dieselbe, wie bei der Reflexionskurve dieses Salzes (Fig. 2 und 3), aus welcher die Wellenlänge für das Kation mit 6,97 μ zu entnehmen ist. Anders verhält es sich mit der dem Anion zugehörigen Linie, die in der Absorptionskurve eine auffallende unsymmetrische Verbreiterung erfährt. Noch auffallender tritt dies bei Ammoniumnitrat in Erscheinung (Fig. 4). bei dessen Absorptionsspektrum die näher als beim Sulfat benachbarten bei 6,80 und etwa 7,4 bis 7,5 μ zu erwartenden Linien überhaupt nicht mehr getrennt, sondern als zusammenhängende breite Bande erscheinen,

trotzdem die Spaltbreite klein genug ist, um z. B. die angenähert ebenso eng zusammenliegenden Linien 6,00 und 6,80 (Sulfat, Fig. 3) noch einwandfrei trennen zu können. Die gleiche Erscheinung wird beobachtet, wenn das Salz statt in Wasser in Methylalkohol gelöst ist (Fig. 6, Methylalkohol).

Es lag nahe, zu versuchen, durch Verkleinerung der Dicke der absorbierenden Schicht eine geringere absolute Absorption und damit eine Trennung der Linien zu erreichen. Wie Fig. 4 zeigt, trat dabei jedoch der umgekehrte Effekt ein; die Bande wird mit abnehmender Schichtdicke (von 20 μ auf etwa 0,2 μ) immer schmaler, d. h. die kürzere Wellenlänge verschiebt sich nach größeren Werten, die längere nach kleineren Werten. Die Schichtdicke wurde bei diesen Messungen dadurch festgelegt, daß der Abstand der beiden die Flüssigkeit einschließenden Flußspatplatten durch dazwischen- und aufeinandergelegte Streifen von Blattsilber reguliert wurde, dessen Dicke angenähert durch Wägung bestimmt werden konnte. Über den Grund der scheinbaren gegenseitigen Beeinflussung der beiden Linien, welche möglicherweise auf die Einwirkung von Oberflächenschichten zurückzuführen ist, deren Einfluß bei den extrem dünnen Flüssigkeitsschichten sich auf einen großen Teil oder sogar die ganze Schicht erstrecken könnte, wäre erst nach umfangreichen Versuchen etwas zu sagen.

Um die Verschiebungsrichtung des NH_4-Ions beim Übergang in Lösung weiter zu prüfen, wurden die Reflexionsspektren außer beim Ammoniumchlorid auch am Bromid, Jodid und Fluorid bei 3 und 7 μ, ferner das Sulfat auch bei 3 μ untersucht. Die Verschiebungen sind in der Spektrentafel Fig. 1 eingetragen, aus der zu entnehmen ist, daß zunächst bei 7 μ die innere NH_4-Schwingung auch beim Bromid und Jodid beim Übergang in Lösung nach kürzeren Wellen wandert, wenn auch zum Teil, wie beim Chlorid, nur um geringere Beträge. Eine Veränderung nach der langwelligen Seite hin ist bei keinem dieser Salze zu konstatieren. Der Verlauf des Reflexionsvermögens bei 3 μ hat bei den Halogeniden sowie beim Sulfid wieder die schon beim Chlorid beschriebene unsymmetrische Form (Fig. 2), die eigentlich nur ein sprunghaftes Übergehen zu höheren Reflexionswerten darstellt, bei dem, um die richtige Lage des Maximums zu erhalten, eine Korrektion auf genügend schmale Spaltbreite unerläßlich ist. Nach Ausführung dieser Korrektion (vgl. Fig. 1 und Tabelle) ergeben sich auch an diesen NH_4-Linien durchweg Verschiebungen nach kürzeren Wellen gegenüber der Reflexion an der festen Substanz. Das entgegengesetzte Verhalten zeigt aber das NH_4-Ion in der Lösung des Fluorids. Dessen Reflexionsspektrum zeigt bei 3 μ

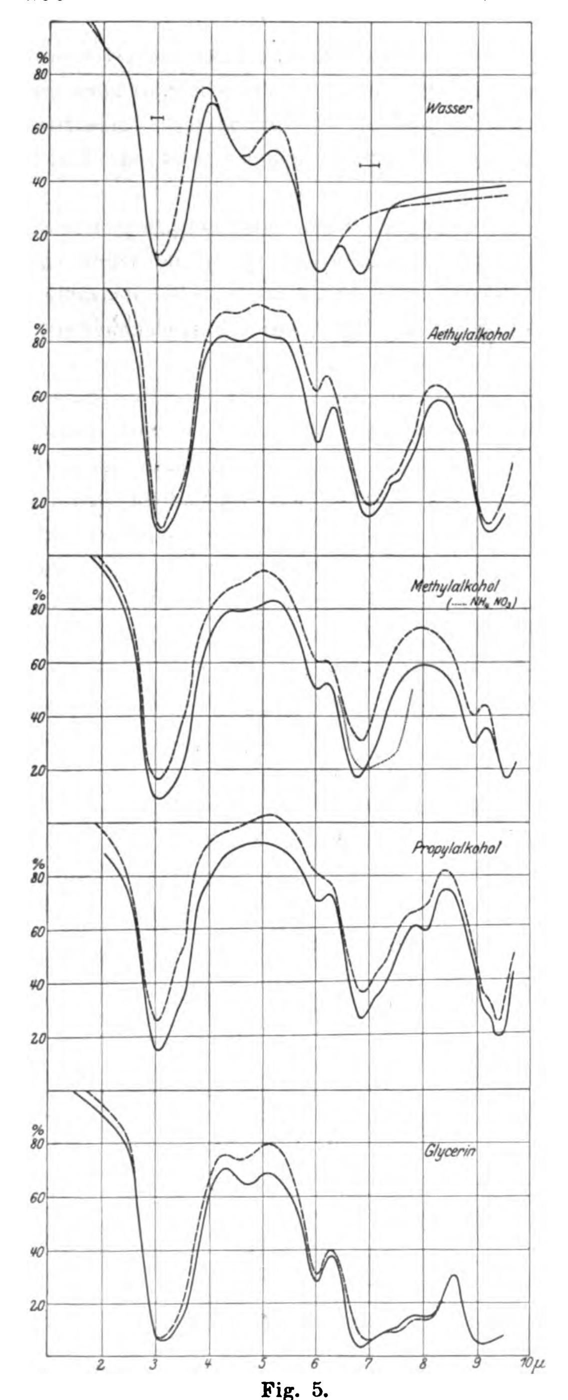


Fig. 5.

schon ohne Korrektion die Wasser- und die Ammoniumlinien deutlich getrennt und jede so weit symmetrisch gegen ihre Schwerlinie, daß die Korrektion nur einen kleinen Betrag erreicht. Sowohl bei 3 wie bei 7 μ erleidet die Eigenschwingung des NH_4F beim Übergang in Lösung eine verhältnismäßig große Verschiebung nach längeren Wellen, im Gegensatz zu den anderen Halogenverbindungen. Das Kation wird beim Fluorid, wie früher gezeigt wurde, auch schon im festen Zustande durch das Halogen in anderer Weise beeinflußt, wie bei den übrigen drei Halogeniden des Ammoniums. Dies zeigt am deutlichsten die Reihenfolge der Wellenlänge der 7 μ-Schwingung, deren Wert nur beim Fluorid beträchtlich von dem Durchschnittswert der anderen Salze abweicht und aus der Reihenfolge herausfällt: Die Wellenlängen dieser Eigenschwingungen sind bzw. beim Chlorid 7,04 μ, Bromid 7,07 μ, Jodid 7,14 μ, Fluorid 6,65 μ.

Die Aufnahme der in Fig. 5 wiedergegebenen Absorptionsspektren der wässerigen und alkoholischen Lösungen von Ammoniumchlorid wurde in der Absicht unternommen, einen Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Verschiebung der Wellenlängen innerer Eigenfrequenzen der in Lösung gehenden Substanzen zu untersuchen. Nimmt man an, daß — wenigstens zum Teil — diese Verschiebung auf den Einfluß der umgebenden Moleküle des Lösungsmittels zurückzuführen ist, so wären für sie verschiedene Werte bei verschiedenen Lösungsmitteln zu erwarten. Besonders könnte sich der Einfluß der verschiedenen Dielektrizitätskonstanten der letzteren bemerkbar machen.

Die Fig. 5 zeigt zunächst als gestrichelte Kurven die Absorptionsspektren der reinen Lösungsmittel Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol, Propylalkohol und Glycerin. Das schon häufig untersuchte Wasserspektrum zeigt die beiden Hauptschwingungen bei 3,04 und 6,05 μ und die dazwischenliegende schwächere bei 4,66 μ in guter Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, von denen die zuverlässigsten wohl die von Rubens und Ladenburg[1]) an dünnen Seifenlamellen gefundenen Werte sind, die mit 3,06, 4,70 und 6,05 μ angegeben werden.

Über die Absorptionsspektren der Alkohole finden sich Angaben bei Coblentz[2]). Doch sind diese Flüssigkeiten im wesentlichen nur im ganz kurzwelligen Gebiet untersucht, das für den hier vorliegenden Zweck nicht in Betracht kommt. Nur für Äthylalkohol gibt Coblentz eine weiter ins langwelligere Gebiet gehende Kurve. Er findet an einer 40 μ starken Flüssigkeitsschicht Absorptionsmaxima, die in der folgenden Zusammenstellung den früher von Ransohoff[3]) und den hier gefundenen gegenübergestellt sind:

Coblentz	Ransohoff	Reinkober
3,45 (komplex)	3,0	3,09
5,95 (schwach)	3,43	3,5
7,3 (komplex)	5,2	5,2
	6,9	7,00
	7,22	7,47
	7,5	7,81
		8,63
		9,2

Die von Coblentz angegebenen Werte scheinen danach nicht besonders zuverlässig zu sein.

[1]) Rubens und Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 16, 1919.
[2]) W. W. Coblentz, Investigations.
[3]) Ransohoff, Diss. Berlin 1896.

Ransohoff hat auch die Spektren der übrigen hier verwendeten Alkohole im Bereich bis etwa 7 μ untersucht. Die in den Kurven der Fig. 6 nur angedeutete Schwingung bei 3,5 μ findet er, da er in diesem Gebiet mit größerer Dispersion arbeitete, von der Hauptschwingung gut getrennt bei 3,43 μ.

Der langwelligere Teil der Spektren zeigt angenäherte Übereinstimmung. Doch fehlt in seinen Kurven mit Ausnahme von Glycerin die in Fig. 6 bei allen Substanzen auftretende Schwingung bei 6,05 μ, welche in ihrer Beziehung zu der bei 3 μ auftretenden von besonderem Interesse ist.

Die Spektren der verschiedenen Alkohole haben bis 7 μ durchweg den gleichen Typus. Die Hauptbande mit der Wellenlänge 3,05 μ, die wohl als innere Eigenfrequenz der Hydroxylgruppe zu deuten ist, liegt bei den Alkoholen an derselben Stelle wie bei Wasser, ist jedoch bei ersteren von einem schwächeren Trabanten bei etwa 3,5 μ begleitet. Eine zweite charakteristische intensive Bande ist bei allen Alkoholen in dem Gebiet zwischen 6,85 und 7,00 μ zu verzeichnen. Bei Äthylalkohol allein findet sich außerdem die schwache, schon von Ransohoff an derselben Stelle beobachtete Schwingung bei 5,2 μ. Die auch bei Wasser zu beobachtenden Absorptionsmaxima bei 4,66 und 6,05 finden sich in den vier Kurven ebenfalls, und zwar besonders ausgeprägt bei Glycerin. Da mit Ausnahme des Äthylalkohols, der einige Prozent Wasser enthielt, die Flüssigkeiten wasserfrei waren, sind auch diese beiden Schwingungen nicht nur für das Wasser, sondern auch für die Alkohole charakteristisch. Danach sind wohl mit Sicherheit die Frequenzen bei 3,05, 6,05 und 4,66 μ als innere Eigenschwingungen der OH-Gruppe anzusprechen — von ersteren beiden vielleicht die eine als Oberschwingung der anderen.

Bei längeren Wellen als 7 μ finden sich unregelmäßig verteilte Banden, in deren Einteilung erst bedeutend erweitertes Beobachtungsmaterial Licht bringen könnte.

Im Vergleich mit den Absorptionsspektren der reinen Lösungsmittel zeigen die ausgezogenen Kurven der Fig. 6 die Absorption der zugehörigen gesättigten Lösungen von Ammoniumchlorid in gleicher Schichtdicke wie die der Lösungsmittel. Da die Alkohole auch bei gesättigter Lösung nur wenige Prozent des Salzes enthalten, und die infolge des Salzgehaltes zu erwartenden Minima angenähert mit Absorptionsgebieten der Lösungsmittel zusammenfallen, war als Vorversuch zunächst festzustellen, ob bei geringen Konzentrationen des Salzes ein Effekt der NH_4-Schwingung überhaupt beobachtbar sein würde. Zu diesem Zwecke wurden an wässerigen Lösungen von 26, 12, 3 und 1 Proz. Ammoniumchloridgehalt

die Absorption zwischen 5,5 und 7,2 μ untersucht, wo reines Wasser selbst schon einen beträchtlichen Absorptionskoeffizienten aufweist. Trotzdem macht sich die übergelagerte NH_4-Absorption (Fig. 6) schon bei einer Konzentration des Salzes von 3 Proz. durch ein ausgesprochenes Minimum, aber auch schon bei 1 Proz. durch eine deutliche Einsenkung der Kurve bemerkbar. Eine Verschiebung der Wellenlänge mit Änderung der Konzentration, wie sie bei der Reflexion auftritt [F. Gehrts][1]), ist hier nicht zu beobachten. Die Kurven zeigen, daß trotz der geringen Konzentration also auch bei den Alkoholen ein merklicher Effekt zu erwarten war.

Ganz allgemein macht sich der Einfluß der gelösten Substanz dahin geltend, daß durch diese in den anormalen Gegenden der Spektren das Absorptionsvermögen erhöht wird, in den Gebieten, in denen Absorptionsmaxima fehlen, wie bei Wasser jenseits 7,5 μ, erniedrigt sich der Extinktionsindex.

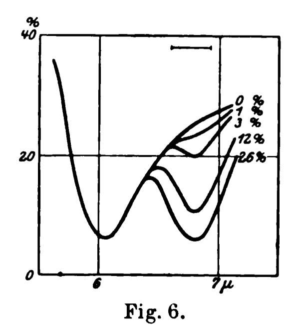


Fig. 6.

Die innere Eigenfrequenz des NH_4-Ions äußert sich bei den festen Salzen in der selektiven Reflexion bei 7,04 μ, während die gesättigte wässerige Lösung in Reflexion diese Wellenlänge bei 7,01 μ zeigt, also, wie schon oben besprochen, nach kürzeren Wellen verschoben. Das entsprechende Absorptionsmaximum der wässerigen Lösung erscheint hier nun bei 6,80 μ. Bei den Alkoholen überlagert sich der inneren Eigenfrequenz von NH_4 dicht benachbart eine Eigenfrequenz des Lösungsmittels, doch läßt sich das Auftreten der ersteren trotzdem mit Sicherheit aus den Absorptionskurven entnehmen. Am schwächsten prägt sich die NH_4-Schwingung in der Lösung von Äthylalkohol aus (gelöst sind hier 2 Proz. Ammoniumchlorid). Immerhin läßt sich aber feststellen, daß die Schwingung innerhalb des Bereiches zwischen 6,80 und 7,0 μ liegen muß, da außerhalb dieses Gebietes von dem nach den Vorversuchen sicher zu erwartenden Effekt des gelösten Salzes nichts zu bemerken ist. Deutlicher kommt die Einwirkung des Ammoniumsalzes schon bei Methyl- und auch Propylalkohol zum Ausdruck in einer schwachen Verschiebung der tiefsten Stelle des gemeinsamen Maximums nach links und einer relativ größeren Erhöhung der Absorption, trotzdem bei der Propylalkohollösung die Konzentration nur weniger als 1 Proz. beträgt. In

[1]) l. c.

Methylalkohol sind dagegen bei Sättigung 4,5 Proz. des Salzes enthalten. Beiden Kurven ist zu entnehmen, daß in der Lösung die innere Eigenfrequenz des Ammoniumions nicht mehr als höchstens einige hundertstel μ von der des in Wasser gelösten Ions verschieden sein kann. Noch sicherer läßt sich die Lage der Ammoniumfrequenz in Lösung mit Glycerin als Lösungsmittel feststellen (Konzentration 10 Proz.). Hier tritt ganz ausgeprägt neben der dem Lösungsmittel zugehörigen Schwingung von 6,97 μ ein unverkennbares neues Minimum von 6,82 μ auf, dessen Abstand von der Wellenlänge der ersteren Schwingung die Fehlergrenze der Messungen weit überschreitet, sich aber von der Wellenlänge des in Wasser gelösten Ions praktisch nicht unterscheidet. Man kommt also zu dem Schluß, daß die innere Eigenfrequenz des gelösten Ions in den verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe bleibt.

Weniger deutlich erscheint der Einfluß des gelösten Ammoniumsalzes an der Bande bei 3 μ, an der er sich nur durch eine Verbreiterung der Bande im wesentlichen nach längeren Wellen hin äußert. Die Eigenfrequenz des NH_4-Ions im Kristallverbande liegt hier bei 3,20 μ. Weder bei dieser noch bei einer der benachbarten Wellenlängen — auch nicht bei der Glycerinlösung, die mit ihren 10 Proz. gelösten Salzes ein vielleicht vorhandenes neues Minimum sicher als erkennbar erwarten ließe — tritt ein solches auf. Man muß also wohl annehmen, daß die Ammoniumfrequenz im gelösten Zustand mit der Frequenz des Lösungsmittels zusammenfällt, also auch hier im wesentlichen unabhängig von der Natur des Lösungsmittels bei etwa 3,1 μ liegt.

Die Eigenfrequenzen der Lösungsmittel jenseits von 7 μ werden innerhalb der Genauigkeit, mit der sich ihre Wellenlängen angeben lassen, durch das Hinzutreten der gelösten Substanz nicht beeinflußt. Ebensowenig wird die Lage des Minimums bei 6 μ beeinflußt, dessen Mittelwert aus allen 10 Spektren 6,04 μ ist, von dem die Einzelwerte nur um 0,01 bis 0,02 im Mittel abweichen. Das schwache Minimum bei 4,7 μ dagegen scheint durch die Einwirkung des gelösten Salzes durchweg nach größeren Wellenlängen verschoben zu werden, es ist aber wahrscheinlich, daß dies Verhalten nicht der Einwirkung der die gelösten Molekeln oder Ionen umgebenden Flüssigkeitsmolekeln zuzuschreiben ist, sondern der Erhöhung des Extinktionskoeffizienten der Lösung gegenüber dem des reinen Lösungsmittels. Diese Erhöhung macht sich in der Gegend geringer Absorption stärker geltend als bei den kräftigen Absorptionsbanden von 3 und 6 μ, bei denen eine Verschiebung nicht zu bemerken ist.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1925.

Die Polarisation des Fluoreszenzlichts von Farbstofflösungen.

Von **Paul Fröhlich,** zurzeit in Baltimore, Md.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1925.)

Bei gleicher Viskosität verschiedener Lösungsmittel ist der Polarisationsgrad verschieden. — Das Einfrieren der Lösung verändert nicht den Polarisationsgrad. — In einigen Fällen ist das reine Lösungsmittel fluoreszierend und sein Fluoreszenzlicht ist auch polarisiert. — Bei Erregung mit verschiedenen Wellenlängen ist der Polarisationsgrad in allen untersuchten Fällen verschieden.

I. Die von F. Weigert[1]) entdeckte Polarisation des Fluoreszenzlichts der Farbstofflösungen ist vielmals untersucht worden. Es zeigte sich, daß bei Erregung mit polarisiertem oder auch unpolarisiertem Lichte, das Fluoreszenzlicht nur in dem Falle der Lösungsmittel mit großer Viskosität bedeutend polarisiert ist. Der Grad der partiellen Polarisation hängt von der Temperatur der Lösung ab, und zwar vermindert sich der Polarisationsgrad mit steigender Temperatur. Bei steigender Temperatur wird auch die Viskosität kleiner; aber es wurde auch ein besonderer Temperatureffekt gefunden[2]). Mit steigender Konzentration wird der Polarisationsgrad kleiner. In Lösungsmitteln mit großer Viskosität sinkt der Polarisationsgrad von einem maximalen Werte bis Null. Dieser maximale Wert ist nach W. L. Lewschin[2]) 35 bis 37 Proz.; P. Pringsheim[3]) hat aber auch 45 Proz. erreicht. In Lösungsmitteln mit kleiner Viskosität wie Wasser, Alkohol, Äther usw. ist der Polarisationsgrad klein oder Null. Die Frage der kolloidalen Lösungsmittel ist bisher nicht genügend eingehend untersucht worden. W. L. Lewschin fand einen Zusammenhang zwischen dem Polarisationsgrad und der erregenden Wellenlänge. Bei einigen Farbstoffen fand er den Polarisationsgrad bei Erregung mit längeren Lichtwellen größer. Doch fand er diesen Zusammenhang nicht allgemein gültig.

Eine theoretische Deutung dieser Erscheinungen ist von F. Perrin[4]) und W. L. Lewschin[5]) gegeben.

---

[1]) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **1**, 100, 1920.
[2]) Lewschin, ZS. f. Phys. **26**, 274, 1924.
[3]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ebenda **24**, 24, 1924.
[4]) F. Perrin, C. R. **180**, 581—583, 1925, Nr. 8.
[5]) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **32**, 307, 1925.

II. Experimentelle Einrichtung. Das Licht einer Bogenlampe geht durch eine konvexe Linse und ein polarisierendes Nicol, dessen elektrischer Vektor vertikal ist, und trifft auf die Farbstofflösung.

Die Lösung befindet sich entweder in einer zylindrischen Glasröhre oder in einem Glastrog. In einigen Fällen wurde eine dünne Schicht der Lösung getrocknet oder auf eine Glasplatte geschmiert. Die Schichtdicke variierte gemäß der Konzentration von 18 bis 0.05 mm. Sehr oft habe ich aber dieselbe Lösung in verschiedenen Gefäßen und Schichtdicken untersucht.

Die Konzentrationen der Lösungen liegen zwischen 10^{-2} und 10^{-6}.

Im Falle der Zylindergefäße stand die Achse des Zylinders im Fokus des Strahlenbündels, parallel zum erregenden Vektor. Im Falle einer Schicht oder eines Glastroges trifft das parallele Strahlenbündel deren große Fläche.

Der Polarisationsgrad wurde nach der Glasplattenmethode[1]) bestimmt. Ich benutzte vier Platten und berechnete die Polarisationsgrade nach der Pringsheimschen[2]) Formel aus dem Drehungswinkel.

Das zerstreute Licht wurde durch Farbfilter ausgeschlossen[3]).

Zur Erregung benutzte ich eine Reihe verschiedener Filter, so daß die Erregung in verschiedenen Teilen derselben Absorptionsbande, oder in verschiedenen Banden geschah. Die bei der Erregung benutzten Filter werde ich im folgenden mit großen Buchstaben bezeichnen:

A Filter, gelb, das durchtretende Licht zwischen $\lambda = 680\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 610\,\mathrm{m}\mu$.
B Filter, grün, zwischen $\lambda = 630\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 490\,\mathrm{m}\mu$.
C Filter, grün, zwischen $\lambda = 580\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 470\,\mathrm{m}\mu$.
D Filter, blau, zwischen $\lambda = 530\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 420\,\mathrm{m}\mu$.
E Filter, blau, zwischen $\lambda = 480\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 360\,\mathrm{m}\mu$.
F Filter, violett, zwischen $\lambda = 370\,\mathrm{m}\mu$ bis in das Ultraviolette.

III. Die Erregungs- und Beobachtungsrichtung. In erster Reihe untersuchte ich, ob der Polarisationsgrad von der Richtung der erregenden Strahlen oder von der Beobachtungsrichtung abhängt oder nicht.

Ich benutzte die Lösungen Fluorescein und Rhodamin B extra in Glycerin. Die Lösungen befanden sich in Zylindergefäßen und ich ging mit der Beobachtungsrichtung, in der Horizontalebene, in Winkel-

[1]) R. W. Wood, Phys. Opt. 1914, S. 298—300.

[2]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **24**, 24, 1924.

[3]) Die Abschirmung des zerstreuten Lichtes geschah mit der von S. J. Wawilow und W. L. Lewschin (ZS. f. Phys. **16**, 136, 1923) vereinfachten Methode der Stokesschen überkreuzten Lichtfilter.

abständen von 10 zu 10°, vom erregenden Strahlenbündel gerechnet, von 90 bis 0°. Bei Erregung mit polarisiertem Lichte fand ich den Polarisationsgrad, in der Polarisationsebene des erregenden Lichtes, von der Beobachtungsrichtung gänzlich unabhängig. Bei Erregung mit nicht polarisiertem Lichte vermindert sich der Polarisationsgrad im Beobachtungsgebiet von 90 bis 0°, von einem maximalen Werte bis Null. Der normale Wert war in allen Fällen die Hälfte des bei Erregung mit polarisiertem Lichte gewonnenem Polarisationsgrades.

Ebenso untersuchte ich dieselben Lösungen in einem 1,5 mm weiten Glastrog. Auch Fluorescein, Eosin, Phloxin und Rhodamin B extra in wässerigen Lösungen von Gelatine und Gummiarabikum. Die Gelatine- und Gummiarabikumlösungen wurden an einer Glasplatte gänzlich eingetrocknet. Endlich wurde die Lösung von Fluorescein in Zuckersirup auf eine Glasplatte geschmiert.

Das parallele Strahlenbündel trifft die größere Fläche des Troges oder die Fläche der Platten zwischen 90 und 10° in Winkelabständen von 10° in verschiedenen Richtungen. Bei jeder Erregungsrichtung variierte ich auch die Beobachtungsrichtungen. Es zeigte sich bei Erregung mit polarisiertem Lichte in den Polarisationsgraden kein Unterschied [1]).

IV. Die Viskosität der Lösungen. Fluorescein wurde untersucht in Glycerin, in Zuckersirup, in Glykose, in Albumin, in den Lösungen 75 Proz. Wasser mit 25 Proz. Gelatine, 75 Proz. Wasser und 25 Proz. Gummiarabikum, in Wasserglas und in Wasser. Die Temperatur war in allen Fällen 25° C, Erregung durch Filter E mit polarisiertem Lichte. Die Konzentrationen waren in den Lösungen einander gleich.

Ich fand für Glycerin, Zuckersirup und Glucose 30 Proz., für Gelatine 13 Proz., für Gummiarabikum 8 Proz., für Albumin 5 Proz., in Wasserglas und Wasser fand ich keine Polarisation.

Tabelle 1. Fluorescein, erregt durch Filter E.

Lösungsmittel	Polarisationsgrad Proz.	Viskosität
Zuckersirup	8	0,0426 cm^{-1} g sec^{-1}
Glycerin mit Wasser		0,0690
Gummiarabikum in Wasser		0,1862
Zuckersirup	19	0,1862
Glycerin mit Wasser	17	
Gummiarabikum in Wasser	8	

[1]) F. Weigert und G. Käppler, ZS. f. Phys. **25**, 108, 1925.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei gleichem Polarisationsgrad (8 Proz.) die Viskositäten der Lösungsmittel sehr verschieden sind. Die Viskosität der Gelatinelösung wurde nicht bestimmt, aber sie war augenscheinlich bedeutend größer als die der wässerigen Glycerinlösung.

In den Kolloidlösungen ist bei gleicher Viskosität und Konzentration der Polarisationsgrad bedeutend kleiner. Aber ich kann es nicht bestätigen, ob die Beimischung eines Kolloids zur wässerigen Lösung den Polarisationsgrad gänzlich unverändert läßt. Der Polarisationsgrad zeigte eine sukzessive Zunahme mit der Erhöhung des Gelatine- oder Gummiaribikumgehaltes.

Die Gummiarabikumlösung zeigte, an einer Glasplatte gänzlich eingetrocknet, 25 Proz., eine Gelatineplatte 20 Proz. Polarisation.

V. Das Einfrieren der Lösung. Beim Einfrieren der Lösung blieb der Polarisationsgrad unverändert.

Die Lösung Fluorescein in Glycerin wurde untersucht. Einige Tropfen der Lösung wurden auf eine Glasplatte geschüttet und die Platte wurde in ein Vakuummantelgefäß gebracht, in welchem sich unter der Glasplatte flüssige Luft befand; das Gefäß wurde mit einer Glasplatte abgedeckt. In kurzer Zeit friert dann die auf der Platte befindliche Lösung ein und wird dem Glase ähnlich. Die erregenden Strahlen gehen durch das Filter *C* und treffen von oben senkrecht auf die Lösung.

Der Polarisationsgrad war im eingefrorenen Zustand 34 Proz., vor und nach dem Einfrieren derselbe. Die Lösung ist gleich der in Tabelle 2, mit Konzentration 25 bezeichneten.

Fluorescein in Alkohol zeigte ebenso denselben Polarisationsgrad im eingefrorenen Zustand sowohl kurz vor und nach dem Einfrieren, und zwar 29 Proz.

Im Falle Fluorescein in Eis, war der Polarisationsgrad Null.

VI. Das reine Lösungsmittel. In den meisten Fällen ist auch das reine Lösungsmittel fluoreszierend und sein Fluoreszenzlicht ist ebenfalls polarisiert.

Reines Glycerin fluoresziert bei Erregung durch die Filter *E* und *F* blau. Der Polarisationsgrad mit *E* ist 33 Proz., mit *F* 32 Proz.

Ferner fluoresziert reine Glykose; der Polarisationsgrad war mit *E* 31 Proz., mit *F* 32 Proz.

Auch Zuckersirup fluoresziert und das Fluoreszenzlicht ist polarisiert. Der Polarisationsgrad war mit *E* 34 Proz., mit *F* 32 Proz.

Dasselbe fand ich bei Ricinusöl.

Mit Filter *C* wurde bei den reinen Lösungsmitteln keine Fluoreszenz erregt.

Der Polarisationsgrad zeigt hier dieselben Effekte wie bei der Lösung. Die Verminderung der Viskosität durch Beimischung von Wasser und Alkohol oder steigende Temperatur verkleinern den Polarisationsgrad.

Gänzlich getrocknete, reine Gelatine oder Gummiarabikumschichten fluoreszieren uud das Fluoreszenzlicht ist polarisiert. Der Polarisationsgrad war bei Belichtung durch Filter *E* bei Gelatine 26 Proz., bei Gummiarabicum 31 Proz.

In allen obigen Fällen wurde mit polarisiertem Lichte erregt.

Bei anderen reinen Lösungsmitteln habe ich diese Erscheinung nicht bemerkt.

VII. Die erregende Wellenlänge. Um den Zusammenhang des Polarisationsgrades mit der erregenden Wellenlänge zu bestimmen, habe ich Fluorescein, Acridinorange, Monochromatfluorescein, Eosin, Phloxin B, Rhodamin 5 G, Rhodamin 3 B, Rhodamin S und Rhodamin B extra in Glycerin bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen untersucht; ferner auch Fluorescein in Zuckersirup, in Gelatine, in Gummiarabikum und Phloxin in Wasser.

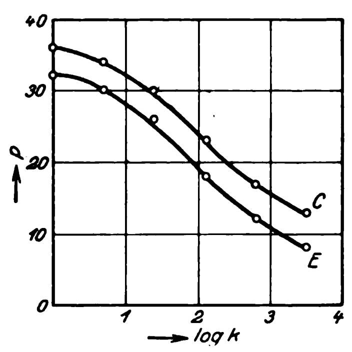


Fig. 1. Fluorescein in Glycerin.

Lewschin[1]) fand, daß die Verschiedenheit der erregenden Wellenlängen den Polarisationsgrad von Fluorescein- und Rodulin-rot-Lösungen nicht beeinflußt. Aber er benutzte bei seinen Untersuchungen sehr nahe liegende Wellenlängen. Wenn die erregenden Wellen genügend weit voneinander entfernt liegen, so zeigte sich in allen obigen Fällen, auch in Fluoresceinlösungen, ein merklicher und meßbarer Unterschied in den Polarisationsgraden.

Die Resultate sind in den Tabellen 2_I bis 10 wiedergegeben, einige auch in den Figuren 1 bis 7 dargestellt.

In den Figuren sind die Abszissen die Logarithmen der Konzentrationen $\log k$, die Ordinaten sind die Prozente der Polarisationsgrade p.

Die Konzentrationen sind nur relativ angegeben. Die Temperatur ändert sich von 25 bis 85° C.

[1]) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **26**, 278—279, 1924.

Wo nichts bemerkt ist, geschah die Erregung mit polarisiertem Lichte.

Die Tabelle 2_I enthält die Polarisationsgrade von Fluorescein in Glycerin bei 25° konstanter Temperatur in verschiedenen Konzentrationen, erregt mit Filter *C*, *E* und *F*. Bei Erregung mit Filter *D* zeigten sich dieselben Werte wie bei *C*. Die Resultate *C* und *E* sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 2_I. Fluorescein in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	5	25	125	625	3125
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	36	34	30	23	17	13
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	32	30	26	18	12	8
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . .	30	27	23	15	9	5

In Tabelle 2_{II} sind die Polarisationsgrade der Lösung von der Konzentration 25, bei verschiedenen Temperaturen, erregt durch Filter *C* und *F*, eingetragen.

Tabelle 2_{II}. Fluorescein in Glycerin. Konzentration 25.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . . .	30	28	26	17	12
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . . .	23	21	19	11	7

Wie ersichtlich, sind die Polarisationsgrade bei Erregung mit kürzeren Wellen kleiner als bei Erregung mit längeren. Die Differenz zwischen den Polarisationsgraden bei Erregung durch *C* und *E* beträgt 4 Proz.

In Tabelle 2_{III} sind die Resultate der Lösung von der Konzentration 5, bei der konstanten Temperatur 25°, erregt mit nicht polarisiertem Lichte und senkrecht zum erregenden Strahlenbündel beobachtet, zusammengestellt.

Tabelle 2_{III}. Fluorescein in Glycerin.
Erregung mit nicht polarisiertem Lichte. Konzentration 5. Temperatur 25° C.

Erregung durch	Filter *C*	Filter *E*	Filter *F*	Hg 253,7
Polarisationsgrad. Proz. . . .	17	15	14	7

Wenn man mit den erregenden Wellen weiter in das kürzere Gebiet geht, Hg 253,7 mμ, so wird der Polarisationsgrad noch bedeutend kleiner, aber auch die Intensität des Fluoreszenzlichts vermindert sich wesentlich. Die Hg-Linie konnte wegen der schwachen Intensität nicht zur polarisierten Erregung benutzt werden.

Bei Fluorescein in Zuckersirup fand ich ähnliche Resultate wie bei den Glycerinlösungen.

Aus Tabelle 2_{IV} ist ersichtlich, daß die Polarisationsgrade auch in Gelatine- und Gummiarabikumlösungen verschieden sind.

Tabelle 2_{IV}. Fluorescein. Temperatur 25° C.

Lösungsmittel	Gelatine in Wasser	Gelatine getrocknet	Gummiarabikum getrocknet
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter C . . .	12	25	31
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter E . . .	8	20	25
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter F . . .	5	17	21

Die Tabelle 3_I enthält die Prozente der Polarisationsgrade der Lösung von Acridin-Orange in Glycerin bei der konstanten Temperatur 25°, in verschiedenen Konzentrationen, erregt durch die Filter C, D, E und F.

Tabelle 3_I. Acridin-Orange in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	10	100	1000	10000
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter C . . .	36	35	31	28	24
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter D . . .	34	33	29	25	20
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter E . . .	31	30	26	22	18
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter F . . .	27	26	23	18	12

Tabelle 3_{II}. Acridin-Orange in Glycerin. Konzentration 100.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter C . . .	31	25	19	15	11
Polarisationsgrad. Proc. Erregt durch Filter E . . .	26	20	15	11	7



Die Resultate mit *C* und *E* sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 3_{II} enthält die Polarisationsgrade der Lösung von der Konzentration 100 bei verschiedenen Temperaturen, erregt durch Filter *C* und *E*.

Die Polarisationsgrade von Acridin-Orange zeigen eine sukzessive Abnahme von Filter *C* bis Filter *F*. Die Differenz zwischen *C* und *E* beträgt 5 Proz.

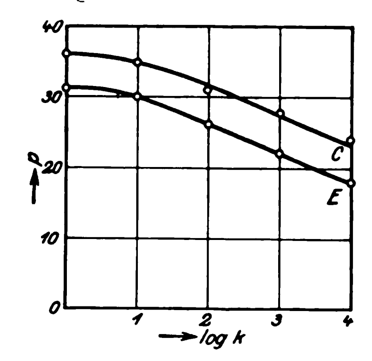


Fig. 2. Acridin-Orange in Glycerin.

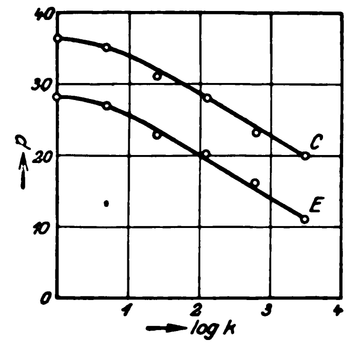


Fig. 3. Eosin in Glycerin.

In Tabelle 4_I sind die Resultate von Monochromat-Fluorescein in Glycerin bei verschiedenen Konzentrationen, erregt durch Filter *C*, *E* und *F*, zusammenstellt.

Tabelle 4_I. Monochromat-Fluorescein in Glycerin.
Temperatur 25° C.

Konzentration	1	10	100
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C*	36	35	24
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E*	30	29	18
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F*	28	26	15

Tabelle 4_{II}. Monochromat-Fluorescein in Glycerin.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . . .	35	32	29	23	18
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . . .	29	26	23	17	12
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . . .	26	23	20	13	9

Die Tabelle 4_{II} enthält die Polarisationsgrade der Lösung von der Konzentration 10 bei verschiedenen Temperaturen.

Die Polarisationsgrade der Monochromat-Fluoresceinlösung zeigen auch bei Erregung mit kürzerer Wellenlänge eine Abnahme. Die Differenzen bleiben bei Konzentrations- und Temperatur-Änderungen fast unverändert und betragen zwischen *C* und *E* 6 Proz.

Die Tabellen 5_I und 5_{II} enthalten die Polarisationsgrade der Lösung von Eosin in Glycerin. Die Resultate der Tabelle 5_I sind auch in Fig. 3 wiedergegeben. Die Differenz der Polarisationsgrade bei Erregung durch Filter *C* und *E* ist 8 Proz.

Tabelle 5_I. Eosin in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	5	25	125	625	3125
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	36	35	31	28	23	20
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	28	27	23	20	16	11

Tabelle 5_{II}. Eosin in Glycerin. Konzentration 5.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	35	33	28	22	18
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	27	25	20	15	11

In den Tabellen 6_I und 6_{II} sind die Resultate der Lösung von Phloxin B in Glycerin, erregt mit den Filtern *C* und *E*, aufgeführt. Die Resultate der Tabelle 6_I sind auch in Fig. 4 dargestellt. Die Differenz in den Polarisationsgraden bei Erregung durch Filter *C* und *E* ist hier 9 Proz., sie bleibt bei Konzentrations- und Temperatur-Änderungen konstant.

Tabelle 6_I. Phloxin B in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	5	25	125	625	3125
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	35	33	31	27	23	17
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	26	24	22	19	15	9

Tabelle 6_{II}. Phloxin B in Glycerin. Konzentration 5.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	33	33	31	28	23
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	24	23	22	19	15

Ich fand auch das Fluoreszenzlicht von Phloxin B im Wasser polarisiert. Die Differenz in den Polarisationgraden bei Erregung mit verschiedenen Lichtwellen zeigte sich auch hier. Die Resultate befinden sich in Tabelle 6_{III}.

Tabelle 6_{III}. Phloxin B in Wasser. Temperatur 25° C.

Erregung durch	Filter *B*	Filter *C*	Filter *D*	Filter *E*	Filter *F*
Polarisationsgrad. Proz. . . .	10	8	7	4	0

Die Tabellen 7_I und 7_{II} enthalten die Polarisationsgrade der Lösung im Rhodamin 5 G extra in Glycerin. Die Resultate der Tabelle 7_I befinden sich auch in Fig. 5. Die Differenz in den Polarisationsgraden bei

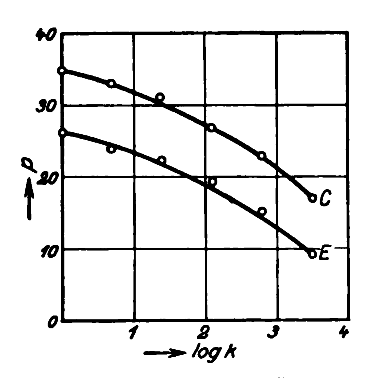


Fig. 4. Phloxin B in Glycerin.

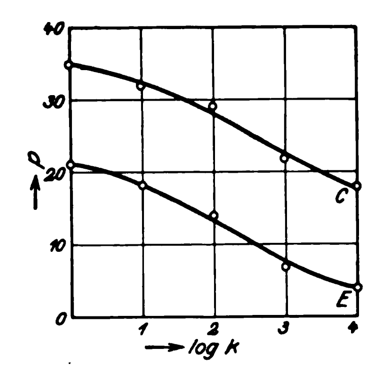


Fig. 5. Rhodamin 5 G extra in Glycerin.

Erregungen durch die Filter *C* und *E* ist 15 Proz., sie bleibt bei Konzentrationsänderungen konstant, bei steigender Temperatur wird sie kleiner.

Tabelle 8 und Fig. 6 geben die Resultate der Lösung von Rhodamin S in Glycerin wieder. Die Differenz in den Polarisationsgraden bei Erregung durch die Filter *C* und *E* beträgt 17 Proz.

Tabelle 7_I. Rhodamin 5 G extra in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	5	25	125	625
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	35	32	29	22	18
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	21	18	14	7	4

Tabelle 7_{II}. Rhodamin 5 G extra in Glycerin. Konzentration 5.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	32	28	23	17	12
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	18	14	11	7	3

Tabelle 8. Rhodamin S in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	5	25	125	625
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	35	32	29	27	22
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	18	15	12	10	5

In Tabelle 9 sind die Resultate der Lösung von Rhodamin 3 B extra in Glycerin bei verschiedenen Temperaturen, erregt durch Filter *C* und *E*, zusammengestellt. Die Differenz in den Polarisationsgraden bei Erregung durch Filter *C* und *E* ist hier 23 Proz.

Tabelle 9. Rhodamin 3 B extra in Glycerin.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	34	31	28	26	22
Polarisationsgrad Proz. Erregt durch Filter *E* . .	11	8	6	3	0
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . .	Nicht polarisiert				

Tabelle 10 zeigt die Polarisationsgrade der Lösung von Rhodamin B extra in Glycerin, bei verschiedenen Konzentrationen, erregt durch

Filter *A*, *C*, *D*, *E*, *F*. Es zeigte sich eine sukzessive Abnahme in den Polarisationsgraden von der Erregung durch Filter *A* bis *F*. Die Resultate an *C* und *E* sind auch in Fig. 7 dargestellt.

Tabelle 10. Rhodamin B extra in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	10	100	1000
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *A* . .	37	35	28	20
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	34	31	24	16
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *D* . .	30	26	26	10
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	8	5	0	0
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . .	Nicht polarisiert			

Die Differenz in den Polarisationsgraden bei Erregungen durch Filter *C* und *E* beträgt 26 Proz.

Wie ersichtlich, zeigen die Polarisationsgrade in allen obigen Fällen eine Verkleinerung bei Erregung mit kürzeren Wellen. Dieser Effekt

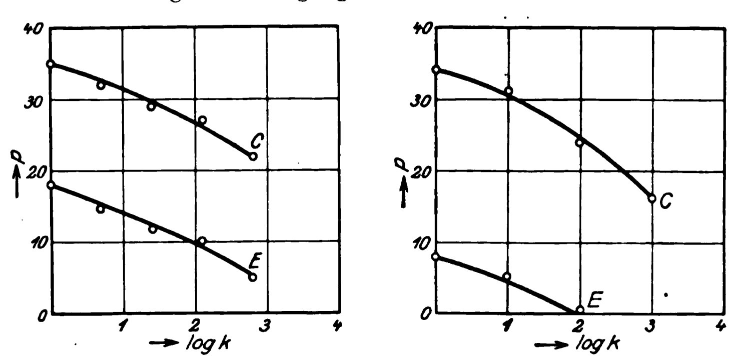


Fig. 6. Rhodamin S in Glycerin. Fig. 7. Rhodamin B extra in Glycerin.

scheint bei allen fluoreszierenden Farbstoffen vorhanden zu sein, wenn die Erregungsbanden voneinander genügend entfernt liegen. Mit der sukzessiven Verschiebung der Erregungsbande gegen das kürzere Wellengebiet wird auch der Polarisationsgrad sukzessive kleiner. Die Abnahme kann in allen Fällen bedeutend sein (Tabelle 2_{III}), und die Polarisation kann auch gänzlich verschwinden (Tabelle 9 u. 10).

In den meisten Fällen bleibt die Größe des Effekts bei Konzentrations- und Temperaturänderungen fast unverändert. Es ist nur

eine kleine Zunahme mit steigender Konzentration bei einigen Farbstoffen zu bemerken. Bei Rhodamin 5 G extra wird der Effekt kleiner mit steigender Temperatur; die Differenz in den Polarisationsgraden zwischen den Erregungen durch Filter C und Filter E ist bei 25° C 14 Proz., bei 85° C 9 Proz.

Für die verschiedenen Farbstoffe ist die Größe des Effektes sehr verschiedenen. In allen Fällen, in denen der Effekt groß ist, fand ich auch eine große Abnahme der Intensität des Fluoreszenzlichtes bei der zweiten kürzeren Erregung.

Zum Vergleich sind bei sämtlichen Farbstoffen die Erregungen durch Filter C und E ausgewählt.

In Tabelle 11 enthält die zweite horizontale Reihe die Polarisationsgrade durch Filter C, die dritte die Polarisationsgrade durch Filter E, in der vierten Reihe sind die Differenzen der Polarisationsgrade zwischen C und E, in der fünften die Mitte der ersten erregenden Absorptionsbande der genannten Farbstoffe aufgeführt. Sämtliche Daten beziehen sich auf Glycerinlösungen, von der Konzentration 1 und der Temperatur 25° C.

Tabelle 11.

Farbstoff	Fluorescein	Acridin-Orange	Monochrom-Fluorescein	Eosin	Phloxin B	Rhodamin 5 G extra	Rhodamin S	Rhodamin 3 B extra	Rhodamin B extra
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter C	36	36	36	36	35	35	35	34	34
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter E	32	31	30	28	26	21	18	11	8
Verkleinerung der Polarisationsgrad. von C bis E Differenzen	4	5	6	8	9	14	17	23	26
Mitte der Absorptionsbanden in mμ	477	490	505	515	520	528	540	550	563

In der schematischen Fig. 8 bedeuten die stark ausgezogenen Kurven die erste Absorptionsbande des genannten Farbstoffes, die schwach ausgezogene die erregenden Banden C und E.

Man erkennt aus dem Vorstehenden, daß die Größe des Effektes, die Differenzen von der Lage der Absorptionsbande abhängen.

Der Effekt scheint unter gleichen Bedingungen bei denjenigen Farbstoffen kleiner zu sein, deren Absorptionsbande im kürzeren Wellen-

gebiet liegt. Fig. 8 zeigt, wie sich, mit der Vergrößerung der Differenzen, die Absorptionsbanden der verschiedenen Farbstoffe sukzessive gegen das rote Spektralgebiet verschieben.

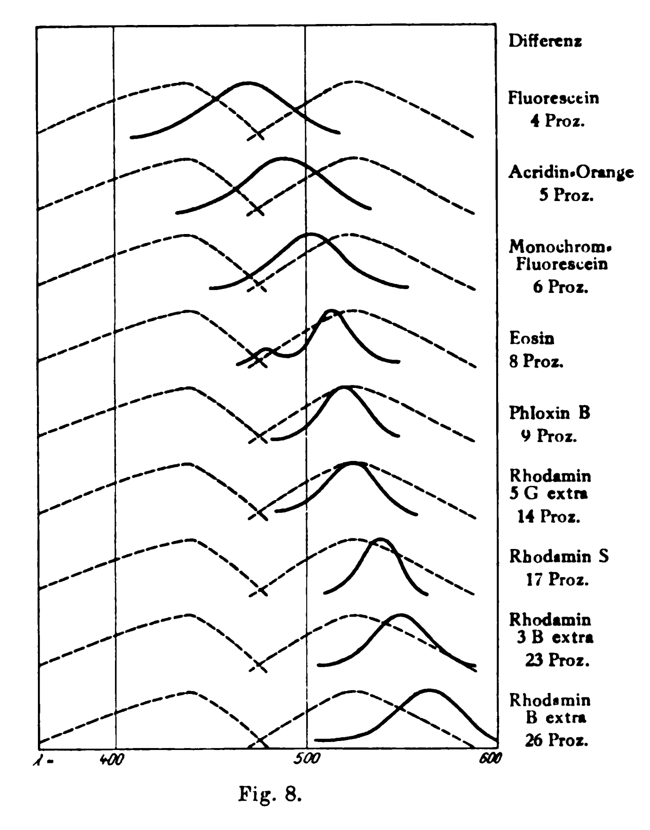


Fig. 8.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. R. W. Wood für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die stetige Beihilfe meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch der International Education Board bin ich für die Unterstützung zu größtem Danke verpflichtet.

Baltimore, Md., Physical Laboratory, The Johns Hopkins University, den 1. Juli 1925.

Die Gleichrichtwirkung des Kontakts: Halbleiter—Metall.

Von **A. Ball** und **E. Ball** in Odessa.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 6. Oktober 1925.)

Wir haben den Einfluß der Temperatur, des Druckes und anderer Faktoren auf die Gleichrichtwirkung des Kontakts: Halbleiter—Metall untersucht und die wichtige Rolle der Struktur der Kontaktflächen in diesem Prozeß wahrgenommen.

Die vorliegende Arbeit ist eine Erweiterung der Untersuchungen von Kramer[1]) in zwei Richtungen: erstens haben wir den Zusammenhang zwischen der Größe der Ventilwirkung und der Temperatur ausführlicher erklärt, zweitens die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit in beiden Stromrichtungen beobachtet.

Der Einfluß der Temperatur. Die vorläufigen Experimente haben gezeigt, daß die Größe der Ventilwirkung hauptsächlich von der Behandlung abhängt, welcher das Präparat früher unterworfen war. Um soviel wie möglich diese Unbestimmtheit auszuschließen, haben wir folgende Methode angewandt: An das Präparat (Achat-Messing) wurde das Drehfeld des Stadtstroms (120 Volt) angelegt. Bei vorhandener Ventilwirkung gibt das Galvanometer (Hartmann-Braunsches Galvanometer von einer Empfindlichkeit bis zu $2,1 . 10^{-9}$) eine Ablenkung in der Richtung, welche der größeren Leitfähigkeit des Kontakts entspricht. Wenn die Ventilwirkung von der Temperatnr nicht abhängt, wie es Kramer meint, so muß sich die Abhängigkeit der Ablenkung des Galvanometers als eine Gerade darstellen lassen. Während des Beobachtens wurde der Strom nur auf kurze Zeit, zum Ablesen der Stromstärke, unterbrochen. Das Präparat befand sich im Thermostat, wo die Temperatur mittels eines elektrischen Regulators auf $0,05^0$ konstant gehalten wurde. Zwecks genauer Beobachtung wurde das Präparat 1 bis $1^1/_2$ Stunden im Thermostat gehalten. Bei diesen Versuchen gebrauchten wir ein Gestell mit beweglichen Backen, welche das Präparat festhalten. Die untere Seite des Halbleiters war versilbert, wie es W. Kramer angibt. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse der ausgeführten Versuche führen wir die in Fig. 1 dargestellte typische Kurve an. Hieraus ersehen wir, daß man wirklich, wie es auch Kramer meint, eine Gerade erhält. Dabei ist zu bemerken, daß die Richtung

[1]) W. Kramer, Die Gleichrichtwirkung des sogenannten elektrostatischen Relais und die Erklärung der Wirkungsweise der Kontaktdetektoren. ZS. f. Phys. **27**, 74, 1924.

der Kurve sich manchmal scharf aufwärts bewegte (siehe die punktierte Linie); ferner, daß bei großen Temperaturänderungen das Präparat nach der Abkühlung nicht in den Urzustand zurückkehrt (vgl. Punkt A). Das Vorhandensein des zurückbleibenden Temperatureffektes zwang uns, die Arbeit in dieser Richtung aufzugeben; infolgedessen unternahmen wir die Untersuchung der Abhängigkeit der Ventilwirkung von der Zeit.

Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit. Für diesen Teil der Untersuchung richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf möglichst konstante Anordnung des Präparates. Auf der Suche nach der einfachsten Aufstellungsweise benutzten wir Kramers Hinweis: — „sind die sich berührenden Oberflächen optisch plangeschliffen und poliert, so fehlt die Ventilwirkung". Wir benutzten ein Achatplättchen,

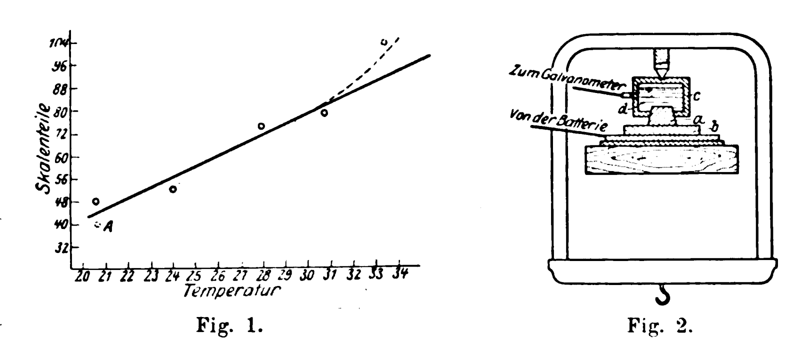


Fig. 1. Fig. 2.

dessen eine Fläche mit Schmirgelpulver behandelt und dessen andere Fläche optisch plangeschliffen und poliert war; das Plättchen wurde zwischen zwei polierte Messingplatten gepreßt. Noch bessere Resultate erhielten wir, als auf der polierten Seite des Achatplättchens das Messing durch Quecksilber ersetzt wurde. Alle weiteren Untersuchungen wurden mit folgender Anordnung ausgeführt (s. Fig. 2). Die Apparatur besteht aus einem Hartgummikästchen (C), in dessen Bodenmitte ein Achatplättchen (a) eingesetzt ist, das die Form eines Trapezoids hat und nach innen sowie nach außen aus dem Boden herausragt. Das Kästchen ist mit Quecksilber ausgefüllt. Eine Platinelektrode (o), die an eine Batterie angeschlossen ist, wird durch eine der Seitenwände in das Quecksilber eingeführt. Das Achatplättchen liegt, mit seiner matten Fläche nach außen, auf einer polierten Messingplatte, unter welcher sich eine, mit einer Batterie verbundene flache Elektrode (K) befindet. Diese ganze Anordnung liegt in einem Gestell (e), und zwar derart, daß zum Regulieren des Zusammendrückens der oben beschriebenen Anordnung ein kleiner

Rahmen verwendet werden kann; der Rahmen trägt in der Mitte seiner oberen horizontalen Seite einen Stift, der einen Druck in der Mitte des Kastendeckels ausübt. Zur Vergrößerung des Druckes ist an der unteren horizontalen Seite des Rahmens ein Häkchen angebracht, an das man Gewichte anhängen kann.

Wie schon oben erwähnt, diente als Stromquelle eine Batterie kleiner Akkumulatoren (bis zu 80 Volt). Einer der Batteriepole sowie eine der Galvanometerklammern wurde mit der Erde verbunden. Die Reihenfolge der Beobachtungen war folgende: Der Stromkreis wurde geschlossen und alle 20 Sekunden der Ausschlag des Galvanometers abgelesen. Der Strom wurde für die Dauer von 30 Minuten und mehr geschlossen. Die Batterie wurde dann umgeschaltet, manchmal vor der Umschaltung ausgeschaltet, die Leitung kurzgeschlossen in der Voraussetzung, einen entgegengesetzt gerichteten Polarisationsstrom zu entdecken. Jedoch vergebens. Überhaupt hatten solche Kurzschlüsse keinen Einfluß auf die Resultate. Die Resultate unserer Untersuchungen sind aus den Kurven in Fig. 3, 5 und 4 zu ersehen. Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten und auf der Ordinate sind die korrespondierenden Ablenkungen des Galvanometers in Skalenteilen aufgetragen. Jede der Abbildungen stellt zwei Kurven dar, welche dem Durchgang des Stroms durch das Präparat in zwei entgegengesetzten Richtungen entsprechen. Kurve A entspricht der Richtung Halbleiter—Metall und Kurve B der entgegengesetzten. Die unten eingezeichneten Kurven erhielten wir bei einer Spannung von 40 Volt. Bei der Anwendung anderer Spannungen (6 bis 80 Volt) erhielten wir gleichartige Kurven, nur steilere für niedere Spannung. Die Kurven in Fig. 3 stammen von einem frischen Präparat her, oder

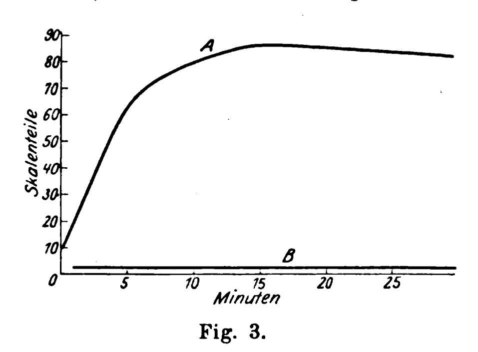


Fig. 3.

Fig. 4.

von einem solchen, das nach dem Gebrauch 24 Stunden lang gewässert wurde und dadurch die Eigenschaften eines frischen angenommen hat.

Es ist zu bemerken, daß die Kurve in Fig. 3 verhältnismäßig schwer zu erlangen war, und daß die genauen Bedingungen, unter denen sie erhalten wurde, noch nicht ganz festgestellt sind. Die Kurven *A*—*B* beziehen sich auf zwei verschiedene, frische Präparate, bei welchen die Beobachtungen entweder mit Kurve *A* oder mit Kurve *B* begonnen wurden. Die Kurve *B*, welche die Stromstärke in der Richtung Metall —Halbleiter darstellt, ist fast eine Gerade, die sehr nah und parallel der Abszisse verläuft. Kurve *A* — Richtung Halbleiter—Metall — zeichnet sich dadurch aus, daß sie, allmählich in die Höhe strebend, sich asymptotisch der Geraden nähert, welche fast parallel der Abszisse geht, was auf die allmähliche Vorbereitung des Verhaltens hinweist. Fig. 5 und 4 kenn-

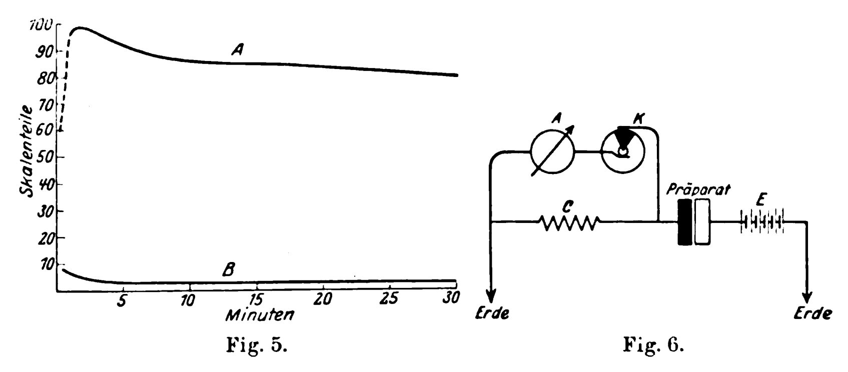


Fig. 5. Fig. 6.

zeichnen die Abhängigkeit der oben beschriebenen Erscheinung von der Reihenfolge, in welcher der Strom in den Richtungen *A* und *B* durchgelassen wurde. Geht der Strom zuerst in der Richtung *A* und dann in der Richtung *B*, so entspricht das Resultat der Fig. 4; bei umgekehrter Reihenfolge erhalten wir Fig. 5. — Also, wenn man den Strom zuerst längere Zeit entgegengesetzt und dann erst in der Richtung *B* (Metall—Achat) durchläßt, so stellt sich das normale Verhalten allmählich ein. Im ersten Augenblick nach dem Einschalten des Stromes erweist sich die Ventilwirkung als negativ, d. h. der Strom in der Richtung vom Metall zum Achat ist größer als in der entgegengesetzten. Es ist sehr wichtig, den Charakter der Kurven im ersten Augenblick nach dem Einschalten des Stromes und die im Anfang beobachteten Maxima festzustellen.

Um von den Einflüssen der Trägheit der allgemein gebräuchlichen Galvanometer frei zu sein, benutzten wir die ballistische Methode (Fig. 6). Ein Pol der Batterie war mit der Erde, der andere mit unserem Präparat

verbunden. Die zweite Elektrode wurde durch einen eingeschalteten Widerstand (etwa 15000 Ohm) ebenfalls mit der Erde verbunden. Neben dem oben beschriebenen Schaltsystem ist ein zweites vorhanden, bestehend aus dem parallel geschalteten Galvanometer und dem rotierenden Unterbrecher. Der eine Pol dieses Systems war mit der Erde verbunden,

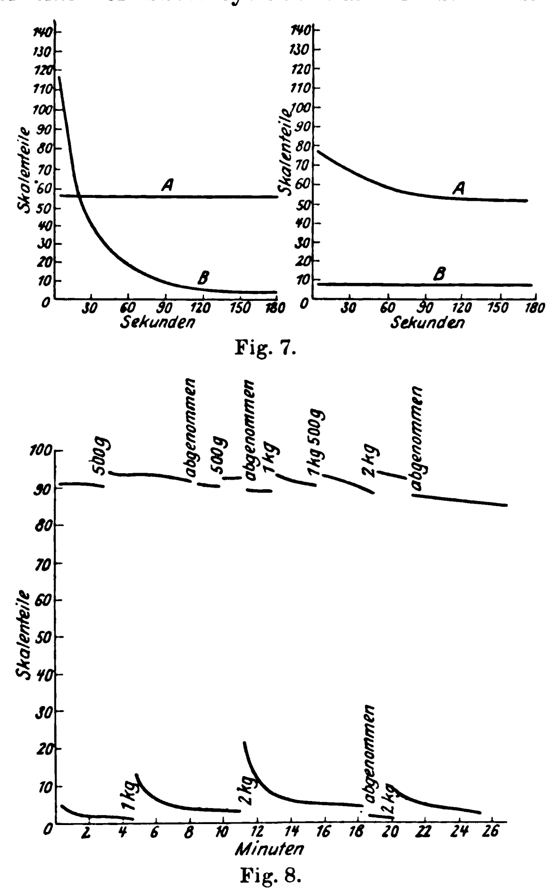


Fig. 7.

Fig. 8.

während der andere zwischen dem eingeschalteten Widerstand und dem Präparat angelegt wurde. — Beim Ablesen des ballistischen Galvanometers zeigte sich, daß die Änderung der Stromstärke und die Dauer des Einschaltens ($^1/_8$ bis 1 Sek.) einander proportional sind. Die erhaltenen Resultate (Fig. 7) führen zu folgendem Schluß:

1. Wenn der Stromrichtung *A* oder *B* kein Stromschluß in entgegengesetzter Richtung vorausging, so stellt sich die entsprechende Stromstärke sofort ein.

2. Im anderen Falle ist der Strom im Anfang größer als normal.

3. In dem Falle, der in Fig. 7 I eingezeichnet ist, haben wir im Anfang einen negativen Effekt.

4. Die beschriebenen Erscheinungen können, wie schon früher bemerkt, nicht als Folgen der Polarisation des Halbleiters erklärt werden.

Der Einfluß des Druckes auf den Kontakt. Wir hingen Gewichte verschiedener Größe an den Rahmen (Fig. 2). Bei Vergrößerung des Gewichtes wird der Strom in beiden Richtungen verstärkt. Während die Verstärkung in der Richtung Halbleiter—Metall sehr klein ist, ist sie für die entgegengesetzte Seite um viele Male größer (Fig. 8).

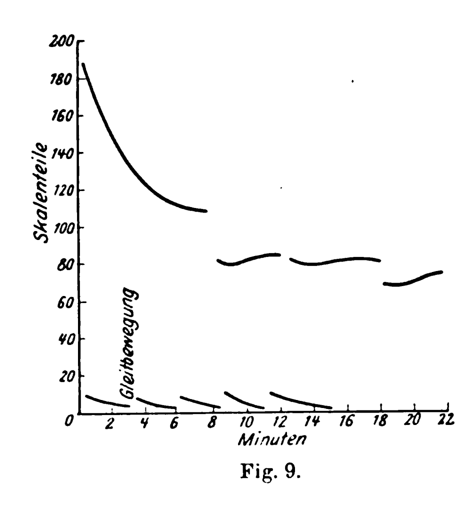


Fig. 9.

Der Einfluß der Gleitbewegung zwischen Halbleiter und Metall. Bei der Richtung Metall—Halbleiter haben wir eine bedeutende Verstärkung des Stromes, im anderen Falle eine große Abschwächung bemerkt (Fig. 9).

Der Einfluß der Feuchtigkeit. Im Falle eines Austrocknens des Präparates finden wir in der Richtung Halbleiter—Metall eine Abschwächung und eine Verstärkung in entgegengesetzter Richtung.

Der Einfluß des Amalgamierens. Wir amalgamierten die Messingplatte einmal mit reinem Quecksilber, das andere Mal mit Quecksilbernatrium und konnten in beiden Fällen keine Änderung wahrnehmen.

Bevor wir in dieser Richtung weitere Versuche gemacht haben, enthalten wir uns jeglicher bestimmten Schlüsse. Jedoch können wir jetzt schon sagen, daß unsere Resultate nicht mit der Theorie Kramers übereinstimmen. Anscheinlich handelt es sich hier hauptsächlich um die Struktur der Kontaktflächen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1924 bis April 1925 unter Leitung von Herrn Professor E. A. Kyrilow, dem wir unseren herzlichsten Dank aussprechen, im Physikalischen Institut zu Odessa ausgeführt.

Odessa, Physikalisches Institut, 20. September 1925.

Über einige magnetische Hinweise auf die Elektronenverteilung in den inneren M_{32}- und M_{33}-Niveaus bei Atomen der Elemente der ersten Übergangsgruppe.

Von **D. M. Bose** in Calcutta.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. November 1925.)

In dieser Arbeit wird durch magnetische Beweise gezeigt, daß in der Übergangsgruppe der Elemente von Sc bis Cu das M_{33}-Niveau bis Fe (26) vervollständigt und darauf das M_{32}-Niveau bis zum Cu (29) ausgebaut wird. Es wird gezeigt, wie es durch ein vorgeschlagenes Verteilungsschema für die Elektronen der verschiedenen Niveaus möglich ist, die Zahl der Magnetonen sowohl in den Atomen wie in den Ionen zu berechnen, und daß diese berechneten Werte gut übereinstimmen 1. mit den experimentell von Gerlach gefundenen Werten für die Atome des Fe, Ni und Cu und 2. mit den gewöhnlich angenommenen Magnetonenzahlen für die Ionen des Ti, Cr, Mn und Fe, wogegen die Werte für die Co- und Ni-Ionen nicht so gut stimmen. Ferner wird versucht, die spektroskopischen Magnetonenzahlen aus der vorgeschlagenen Elektronenverteilung zu berechnen. Es wird gezeigt, daß unter gewissen Annahmen die berechneten Werte mit den spektroskopischen übereinstimmen, außer im Falle des Co und Ni, wo der Unterschied zwischen den beiden Werten eine Einheit beträgt. Dies anomale Verhalten des Co und Ni wird der Bildung des M_{32}-Niveaus in diesen Elementen zugeschrieben; es wird angenommen, daß die Elektronen des M_{33}- und M_{32}-Niveaus sich gegenseitig beeinflussen, wenn beide Niveaus noch nicht ihre maximale Elektronenbesetzung enthalten.

Nach der Stonerschen[1]) Theorie der Atomstruktur ist die Gruppe der Elemente von Sc (21) bis Cu (29) durch die Bildung zweier neuer Untergruppen von Elektronen in den inneren dreiquantigen M_{32}- und M_{33}-Niveaus charakterisiert. Die maximalen Besetzungszahlen dieser Niveaus sind 4 bzw. 6. Eine andere Stelle des periodischen Systems, an der zwei ähnliche Untergruppen einer inneren Schale eingefügt werden, stellt die Gruppe der seltenen Erden zwischen Ce (58) und Cp (71) dar, wo die beiden Untergruppen N_{43} und N_{44} der inneren vierquantigen Schale eingefügt werden mit einem Gesamtzuwachs von $6 + 8 = 14$ Elektronen. Aus magnetischen Messungen[2]) findet man, daß sich diese 14 Elemente in zwei Gruppen teilen lassen mit 6 bzw. 8 Elementen. Das ist von Sommerfeld[3]) so gedeutet worden, daß die N_{43}-Gruppe erst vollendet wird und dann die N_{44}-Gruppe. Nach Sommerfeld[3]) existiert kein magnetischer Beweis dieser Art für die nacheinander erfolgende Bildung der

[1]) Stoner, Phil. Mag **48**, 714, 1924.
[2]) St. Meyer, Phys. ZS. **26**, 51, 1925.
[3]) Sommerfeld, ebenda, S. 70.

M_{32}- und M_{33}-Untergruppe im Falle der Elemente der ersten Übergangsgruppe.

Zweck dieser Untersuchung ist zu zeigen, daß magnetische Anzeichen dafür vorliegen, daß die M_{33}-Untergruppe bei Sc (21) begonnen wird und bei Fe (26) vollendet ist, und daß die Bildung der M_{32}-Untergruppe sich von Co (27) bis Cu (29) erstreckt. F. Hund[1]) hat eine Elektronenverteilung auf die verschiedenen Energieniveaus in den Atomen der Elemente Ar (18) bis Ga (31) angegeben. Er hat nicht versucht, die Untergruppen M_{33} und M_{32} zu trennen. Hier wird sich zeigen, wie magnetische Daten die Unterteilung in zwei Untergruppen ermöglichen und wie sich unter gewissen Annahmen die Magnetonenzahlen der Atome und Ionen dieser Elemente aus den Besetzungszahlen der M_{32}-, M_{33}- und N_{11}-Niveaus berechnen lassen. Sommerfeld[2]) hat eine Formel zur Umrechnung der Weissschen Magnetonenzahl eines Ions in Bohrsche Magnetonen abgeleitet. Die folgende Tabelle 1 gibt die wahrscheinlichsten Werte der Magnetonenzahlen der verschiedenen Ionen.

Tabelle 1.

	Ti^{+++}	Cr^{+++}	Cr^{++}	Mn^{++}	Fe^{+++}
Anzahl der Elektronen	19	21	22	23	23
Anzahl der Weissschen Magnetonen .	9	19	24	29	29
Anzahl der Bohrschen Magnetonen . .	1	3	4	5	5

	Fe^{++}	Co^{+++}	Co^{++}	Ni^{++}	Cu^{++}
Anzahl der Elektronen	24	24	25	26	27
Anzahl der Weissschen Magnetonen .	26		25	16	9
Anzahl der Bohrschen Magnetonen . .	4		4	2,5	1

Zeichnen wir eine Kurve mit der Elektronenanzahl der Ionen als Abszisse und der Zahl der Bohrschen Magnetonen als Ordinate, so finden wir, daß die Kurve aus zwei geraden Teilen besteht, die gegen die Abszisse gleich geneigt sind und sich an der Stelle des Fe^{+++}- und Mn^{++}-Ions treffen. Wie schon Sommerfeld bemerkt hat, liegt Co^{++} deutlich außerhalb der Kurve.

Bekanntlich bildet Co zwei- und dreiwertige Verbindungen, von denen die letzteren sehr instabil sind, weswegen sehr wenige Messungen der Suszeptibilität des Co^{+++} gemacht worden sind. Weber[3]) hat die Suszeptibilität von $\frac{1}{2}\,Co_2(SO_4)_3$ in Lösung sehr sorgfältig gemessen und

[1]) Hund, ZS. f. Phys. **33**, 362, 1925.
[2]) Sommerfeld, ebenda **19**, 226, 1923.
[3]) Weber, Ann. d. Phys. **36**, 624, 1911.

den Wert $\varkappa_A = 0{,}00486$ für die atomare Suszeptibilität des Co^{+++} gegeben, der 16,82 Weissschen Magnetonen entspricht. Der wahre Wert liegt wahrscheinlich etwas niedriger, da Weber[1]) bemerkte, daß sich die Lösung des $Co_2(SO_4)_3$ während der Messung langsam zu zersetzen begann. In der vorliegenden Arbeit habe ich für Co^{+++} 2,5 Bohrsche Magnetonen angesetzt, was 16,85 Weissschen Magnetonen entspricht. Wenn man nun diesen Wert für Co^{+++} mit den anderen Ionen zusammen aufträgt, so findet man, daß die Kurve Fig. 1 sich in zwei Kurvenzüge teilt, von denen der erste alle Ionen bis zum Fe^{++} und der zweite die Ionen von Co, Ni und Cu enthält. Man sieht also, daß das magnetische Verschiebungsgesetz nur innerhalb der ersten Kurve gilt, da die beiden Ionen Fe^{++} und Co^{+++} mit gleicher Elektronenanzahl verschiedene magnetische

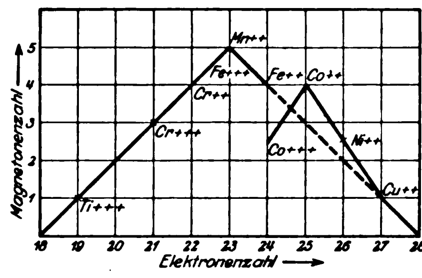


Fig. 1.

Momente verbinden. Das bedeutet, daß die Verteilung dieser gleichen Elektronenanzahl in beiden Ionen nicht identisch ist, und daß im Co ein neues Elektronenniveau begonnen worden ist. Aus der Zahl der Atome, die in der ersten Untergruppe enthalten sind [vom Sc (21) bis Fe (26)], kann man schließen, daß in den Atomen dieser Elemente das M_{33}-Niveau ausgebaut wird, während in der zweiten Untergruppe [von Co (27) bis bis Cu (29)] das M_{32}-Niveau gebildet wird. Wir haben also hier eine Umkehrung der Reihenfolge im Aufbau der Untergruppen.

Wir wollen nun dazu übergehen, die Elektronenverteilung auf die verschiedenen Niveaus in den Atomen und Ionen zu betrachten, um so mit gewissen vernünftigen Annahmen die Zahl der in ihnen enthaltenen Magnetonen zu berechnen. Als Ausgangspunkt für diese Verteilung wollen wir die von Hund[2]) gegebene benutzen, die auf die Analyse der komplizierten Spektren dieser Elemente gegründet ist. Hund hat nicht

[1]) Weber, Ann. d. Phys. **36**, 624, 1911.
[2]) Hund, ZS. f. Phys. **33**, 362, 1925.

versucht, die M_{32}- von der M_{33}-Untergruppe zu trennen. Wir wollen sie zu trennen versuchen und werden unsere Verteilung auf Grund der Voraussetzung vornehmen, daß, nachdem das M_{33}-Niveau bei Fe (26) vollendet ist, bei Co (27) das M_{32}-Niveau beginnt. Das modifizierte Schema ist in Tabelle 2 gegeben, in der die Elektronenverteilung der Niveaus vor M_{32} und M_{33} fortgelassen ist, da sie für alle betrachteten Atome die gleiche ist.

Tabelle 2.

Element	M-Niveau		N-Niveau	
	32	33	11	21
22 Ti	—	2	2	—
23 V	—	3	2	—
24 Cr	—	5	1	—
25 Mn	—	5	2	—
26 Fe	—	6	2	—
27 Co	1	6	2	—
28 Ni	2	6	2	—
29 Cu	4	6	1	—

In Tabelle 3 habe ich die Elektronenzahlen in den M_{32}-, M_{33}- und N_{11}-Niveaus für die verschiedenen Atome und ihre Ionen angegeben, zusammen mit der in ihnen enthaltenen Magnetonenzahl. Um diese zu berechnen, habe ich die folgenden Annahmen gemacht:

1. Die Beiträge zum magnetischen Moment, die die Elektronen in den M_{32}-, M_{33}- und N_{11}-Niveaus liefern, sind proportional ihrer Anzahl, außer wenn irgend ein Niveau die maximale Elektronenzahl erreicht hat, also bzw. 4, 6 oder 2 Elektronen. In diesem Falle ist der Beitrag dieses Niveaus nach Sommerfeld Null.

2. Jedes Elektron des M_{33}- und N_{11}-Niveaus trägt $+1$ Bohrsches Magneton zum gesamten magnetischen Moment bei, während jedes Elektron des M_{32}-Niveaus -1 Bohrsches Magneton liefert. Daher ist die Gesamtmagnetonenzahl des Atoms oder seines Ions $= M_{33} + N_{11} - M_{32}$, wo M_{33}, N_{11} und M_{32} die Elektronenanzahl dieser Niveaus angeben.

Aus dem Elektronenverteilungsschema in Tabelle 3 lesen wir die folgenden Resultate ab:

1. Die berechneten Magnetonenzahlen der Atome Fe, Co, Ni und Cu ergeben sich zu 0, 1, 2 und 1 und ihre Werte stimmen mit den von Gerlach[1]) experimentell für Fe, Ni und Cu gefundenen überein.

[1]) Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925.

Tabelle 3.

(1) Name		(2) Anzahl der Elek- tronen	(3) Anzahl der Elektronen in den Niveaus			(4) Anzahl der Magnetonen (ber.)	Anzahl der Bohrschen Magnetonen			(8) Anzahl der spektr. Magnetonen (ber.)
Atom	Ion		M_{32}	M_{33}	N_{11}	$M_{33}+N_{11}-N_{32}$	(5) Atome (Gerlach)	(6) Ionen	(7) Spektr.	$M_{33}+N_{11}-M_{32}$
Ti		22	—	2	2					2+2−0=2
	Ti^{+++}	19	—	1	—	1+0−0=1				
Va		23	—	3	2					3+2−0=3
Cr		24	—	5	1				6 (a)	5+1−0=6
	Cr^{+++}	21	—	3	—	3+0−0=3		3		
	Cr^{++}	22	—	3	1	3+1−0=4		4		
Mn		25	—	5	2				5 (a)	5+2−0=5
	Mn^{++}	23	—	4	1	4+1−0= 5		5		
Fe		26	—	6	2	6+2−0= 0	0		6 (b)	6+2−0=6
	Fe^{+++}	23	—	4	1	4+1−0= 5		5		
	Fe^{++}	24	—	4	2	4+2−0= 4		4		
Co		27	1	6	2	6+2−1=−1			6 (c)	6+2−1=5
	Co^{+++}	24	2	4	—	4+0−2= 2		2,5		
	Co^{++}	25	2	4	1	4+1−2= 3		4		
Ni		28	2	6	2	6+2−2=−2	2		5 (d)	6+2−2=4
	Ni^{++}	26	2	6	—	6+0−2=−2		2,5		
Cu		29	4	6	1	6+1−4= 1	1			
	Cu^{++}	27	2	6	1	6+1−2=−1		1		

Spalte (4): Die Magnetonenanzahl ist berechnet nach den Annahmen, daß, wenn:

$$M_{32} = 4, \text{ der Beitrag Null ist}$$
$$M_{33} = 6, \text{ " " " "}$$
$$N_{11} = 2, \text{ " " " "}$$

Spalte (5): Die von Gerlach gefundene Magnetonenzahl.

Spalte (6): Magnetonenzahlen der Ionen.

Spalte (7): Spektroskopische Magnetonenzahl. a) Sommerfeld, Ann. d. Phys. **78**, 210, 1924. b) Laporte, ZS. f. Phys. **28**, 164, 1924. c) Catalan und Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925. d) Bechert und Sommer, Ann. d. Phys. **77**, 351, 1925.

Spalte (8): Die Magnetonenanzahl ist berechnet nach der Annahme, daß nur, wenn $N_{11} = 2$, der Beitrag Null ist.

2. Die berechneten Magnetonenzahlen des Ti^{+++}, Cr^{+++}, Cr^{++}, Mn^{++}, Fe^{+++}, Fe^{++} und Cu^{++} stimmen mit den experimentell gefundenen überein, während im Falle des Co^{+++}, Co^{++} und Ni^{++} die beiden Werte um 0,5 oder 1,0 Einheiten voneinander abweichen.

3. In Spalte (8) ist der Versuch gemacht worden, die spektroskopische Magnetonenzahl der Atome zu berechnen auf Grund gewisser Annahmen über die Beiträge der Elektronen aus den verschiedenen

Niveaus. Bis Fe ist die Übereinstimmung zwischen den spektroskopisch ermittelten Werten, die in Spalte (7) gegeben sind und denen in (8) vollständig; aber im Falle des Co und Ni unterscheiden sich die beiden Werte um eine Einheit. Das anomale Verhalten der Atome und Ionen von Co und Ni, wie wir es hier und schon oben gefunden haben, darf vielleicht dem Umstand zugeschrieben werden, daß sich die Elektronen im M_{32}- und M_{33}-Niveau so lange irgendwie magnetisch beeinflussen, als beide noch nicht ihre maximale Elektronenanzahl enthalten. Dieser Effekt verschwindet im Cu (29), wo das M_{32}- und M_{33}-Niveau vier bzw. sechs Elektronen aufweisen.

Ich bin nicht sicher, ob den unter 3. besprochenen Ergebnissen eine physikalische Deutung gegeben werden kann. Weitere Beweise zur Stützung des hier entwickelten Verteilungsschemas für die Elektronen auf die verschiedenen Niveaus der Ionen sind in der folgenden Arbeit zu finden, in der die Magnetonenzahlen der Komplexverbindungen dieser Elemente besprochen werden sollen.

Calcutta, University College of Science, 8. Oktober 1925.

Über die Magnetonenzahl in den Komplexverbindungen einiger paramagnetischer Elemente.

Von **D. M. Bose** in Calcutta.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. November 1925.)

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen durch die „effektive Atomnummer“ des Zentralatoms erklärt werden können. Diese Zahl Z' kann nach einer von Sidgwick gegebenen Regel berechnet werden, derart, daß die Zahl der Bohrschen Magnetonen im Zentralatom gleich $Z - Z'$ ist, wo Z die Ordnungszahl des die Elementenperiode beendenden Edelgases ist, der das Zentralatom angehört.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, wie sich die Magnetonenzahlen der Ionen in der ersten Übergangsgruppe der Elemente berechnen lassen. Es wurde gezeigt, daß diese Zahlen von der Elektronenverteilung auf die M_{32}-, M_{33}- und N_{11}-Niveaus im Ion abhängen. Bisher ist kein Versuch gemacht worden, die entsprechende Berechnung durchzuführen, wenn diese Atome als koordinative Kerne in Komplexionen auftreten.

Es ist wohl bekannt, daß viele der Komplexverbindungen des Fe (Ferro), Co und Ni diamagnetisch sind, während ähnliche Verbindungen des Fe (Ferri), Cr, Ni und Cu Paramagnetismus zeigen. In einigen Fällen ist die Magnetonenzahl in dieser zweiten Klasse von Komplexverbindungen die gleiche wie für das einfache Ion, z. B. im Falle der Cr^{+++}-Verbindungen, während sie in anderen Fällen davon abweicht, z. B. in Fe^{+++}-Verbindungen. In zwei früheren Mitteilungen[2]) hat der Verfasser die Eigenschaften einer großen Zahl von Komplexverbindungen diskutiert und gezeigt, daß die magnetischen Eigenschaften des Zentralatoms von der sogenannten „effektiven Atomnummer“ abhängen. Diese Zahl, die die Gesamtsumme aller im Zentralatom enthaltenen Elektronen und der Zahl von Elektronenbahnen darstellt, die dies Atom mit benachbarten Atomen und Gruppen in koordinativer Bindung teilt, kann nach einer von Sidgwick[3]) gegebenen Regel berechnet werden. In beiden Arbeiten wurde gezeigt, daß, wenn diese effektive Atomnummer des Zentralatoms in irgend einer Verbindung gleich der Ordnungszahl des Edelgases ist, das die Periode, zu der das Zentralatom gehört, abschließt (z. B. im Falle der Eisengruppe das Edelgas Krypton mit der Ordnungs-

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 213—218, 1925.

[2]) Phil. Mag. und Nature, erscheint demnächst.

[3]) Trans. Faraday Soc. **19**, 469, 1923.

zahl 36), der Komplex diamagnetisch ist, in allen anderen Fällen paramagnetisch. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß die Zahl der Einheiten, um welche die effektive Atomnummer von der Ordnungszahl des nächsten Edelgases abweicht, die Anzahl Bohrscher Magnetonen im Zentralatom angibt. Außerdem soll die Verteilung der Elektronen auf die *M*- und *N*-Niveaus, die zu dem Zentralatom gehören, angegeben werden.

Berechnung der effektiven Atomnummer. Die von Sidgwick gegebene Regel lautet folgendermaßen: Jede einwertige Gruppe, wie Cl oder NO_2, die mit dem Zentralatom verbunden wird, liefert diesem eine Elektronenbahn, während Gruppen wie H_2O oder NH_3, die als selbständige Moleküle existieren können, zwei beitragen. Ist der entstehende Komplex ein Ion, so muß seine Wertigkeit addiert (wenn es elektronegativ ist) oder subtrahiert (wenn es elektropositiv ist) werden.

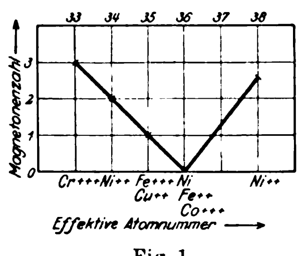


Fig. 1.

So erhält man einen Wert für die Zahl von Elektronenbahnen, die zu dem Zentralatom hinzugefügt sind, und durch Addieren dieser Zahl zu der Ordnungszahl des Atoms erhält man die „effektive Atomnummer“ des Zentralatoms in der gegebenen Verbindung. Wir wollen hier die effektive Atomnummer Z' einiger typischer koordinativer Verbindungen der Elemente Cr, Fe, Co, Ni und Cu berechnen und zeigen, daß die Zahl der in ihnen enthaltenen Magnetonen gleich $Z - Z'$ ist, wo $Z = 36$ die Ordnungszahl des Edelgases Krypton bedeutet, das die erste lange Periode der Elemente beendet.

In der ersten Spalte der Tabelle 1 ist der Name des Zentralatoms gegeben, in der zweiten dessen Ordnungszahl, in der dritten der Name der Komplexverbindung; in der vierten ist die effektive Atomnummer Z' des Zentralatoms berechnet, in der fünften ist diese Zahl von Z, der Ordnungszahl des Edelgases Krypton (36), subtrahiert. In der sechsten Spalte sind die experimentell gefundenen Werte für die Magnetonenzahlen dieser Verbindungen gegeben. Man sieht, daß die Übereinstimmung (außer

Tabelle 1.

Element	Ordnungszahl	Ordnungszahl des Kr = Z	Komplexverbindung	Effektive Atomnummer = Z'	Anzahl der Bohrschen Magnetonen	
					ber. $Z - Z'$	beob.
Cr (Chromi) . . .	24	36	$[Cr(NH_3)_6]I_3$	$6 \times 2 - 3 = 9 + 24 = 33$	$36 - 33 = 3$	3 [1])
„ „ . . .			$\left[Cr{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right]I$	$4 \times 2 + 2 - 1 = 9 + 24 = 33$	$36 - 33 = 3$	3 [1])
Fe (Ferro)	26		$[Fe(CN)_6]K_4 + 3H_2O$	$6 \times 1 + 4 = 10 + 26 = 36$	$36 - 36 = 0$	Dia [2])
„ „			$\left[Fe{(CH)_5 \atop NH_3}\right]Na_3 + 6H_2O$	$5 \times 1 + 2 + 3 = 10 + 26 = 36$	$36 - 36 = 0$	„ [3])
Fe (Ferri)			$[Fe(CN)_6]K_3$	$6 \times 1 + 3 = 9 + 26 = 35$	$36 - 35 = 1$	1 [3])
„ „			$\left[Fe{(CN)_5 \atop H_2O}\right]Na_2 + H_2O$	$5 \times 1 + 2 + 2 = 9 + 26 = 35$	$36 - 35 = 1$	1 [3])
Fe (Carbonyl) . . .			$[Fe(CO)_5]$	$5 \times 2 = 10 + 26 = 36$	$36 - 36 = 0$	Dia [2])
Co (Cobalti) . . .	27		$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$6 \times 2 - 3 = 9 + 27 = 36$	$36 - 36 = 0$	„ [1])
„ „ . . .			$\left[Co{(NH_3)_3 \atop {(NO_2)_2 \atop Cl}}\right]$	$3 \times 2 + 2 \times 1 + 1 = 9 + 27 = 36$	$36 - 36 = 0$	„ [1])
Ni (Carbonyl) . . .	28		$[Ni(CO)_4]$	$4 \times 2 = 8 + 28 = 36$	$36 - 36 = 0$	„ [2])
Ni (4fach)			$[Ni(NH_3)_4]SO_4$	$4 \times 2 - 2 = 6 + 28 = 34$	$36 - 34 = 2$	2 [1])
Ni (6fach)			$[Ni(NH_3)_6]SO_4$	$6 \times 2 - 2 = 10 + 28 = 38$	$36 - 38 = -2$	2,5 [1])
Cu	29		$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$	$4 \times 2 - 2 = 6 + 29 = 35$	$36 - 35 = 1$	1 [1])

[1]) Rosenbohm, ZS. f. phys. Chem. **93**, 693, 1919. — [2]) Oxeley, Proc. Cambr. Phil. Soc. **16**, 102, 1911. — [3]) Welo, Nature **116**, 359, 1925.

für eine Verbindung des Nickels) eine vollständige ist. Das Ergebnis der Tabelle 1 ist graphisch in Fig. 1 wiedergegeben. In Tabelle 2 ist die Elektronenverteilung auf die M_{32}-, M_{33}-, N_{11}- und N_{21}-Bahnen für die einfachen Ionen des Cr, Fe, Co, Ni und Cu, für die Atome und auch für den Fall angegeben, daß diese letzteren als Zentralatome in Komplexverbindungen auftreten.

Tabelle 2.

Atom oder Ion	Art der Verbindung	Zahl der Elektronen							Gesamtanzahl der Elektronen		Diff.	Koordinationszahl
		M		N			O		Ion	Koord. Atom		
		32	33	11	21	22	11	21				
Cr^{+++} . . .	einfach		3						21		12	6
	Komplex	4	3	2	2	4				33		
Fe^{+++} . . .	einfach		4	1					23		12	6
	Komplex	4	6	1	2	4				35		
Fe^{++} . . .	einfach		4	2					24		12	6
	Komplex	4	6	2	2	4				36		
Fe	Carbonyl	4	6	2	2	4				36		
Co^{+++} . . .	einfach	2	4						24		12	6
	Komplex	4	6	2	2	4				36		
Ni^{++} . . .	einfach	2	6						26		8	4
	Komplex	2	6	2	2	4				34		
	Komplex	2	6	2	2	4	2	2		38	12	6
Ni	Carbonyl	4	6	2	2	4				36		
Cu^{++} . . .	einfach	2	6	1					27		8	4
	Komplex	4	6	1	2	4				35		

Man sieht, daß die effektive Atomnummer eines Zentralatoms gleich ist der Zahl der Elektronen in dem entsprechenden Ion plus 8 oder 12 Extraelektronen. In den 4fachen Verbindungen ist diese Zahl 8, in den 6fachen 12. In den Fällen, in denen das Hinzufügen dieser Bahnen die effektive Atomnummer zu 36 ergänzt, ist das Komplexion diamagnetisch. Weiter findet sich, daß, wenn irgend ein Niveau eine ungerade Elektronenanzahl enthält, dieses Niveau in der Komplexverbindung nicht aufgefüllt wird. Diese Probe rechtfertigt in gewissen Fällen die angegebene Elektronenverteilung in den Ionen, z. B. haben wir im Falle des Fe^{+++} 4 Elektronen in das M_{33}-Niveau und eines in das N_{11}-Niveau gesetzt; eine andere mögliche Verteilung wäre 5 Elektronen in M_{33} und keines in N_{11}. Beide Verteilungen würden den gleichen Wert 5 für die Magnetonenzahl des Fe^{+++}-Ions geben; aber im letzteren Falle sollte das Komplexion des Fe^{+++} 5 Magnetonen durch die Verteilung (4, 5, 2, 2, 4) enthalten, anstatt des wirklich vorhandenen einen Magnetons, das die Verteilung (4, 6, 1, 2, 4) liefert.

Die hier betrachteten Ni-Verbindungen sind von großem Interesse, da wir sowohl 4- als auch 6fache Verbindungen mit den effektiven Atomnummern 34 und 38 haben. In dem zweiten Falle habe ich angenommen, daß sowohl das O_{11}- wie das O_{21}-Niveau besetzt ist, während in beiden Fällen das M_{32}-Niveau nur zwei Elektronen hat — es ist schwer zu sagen, warum bei den gegebenen Verteilungen die Magnetonenzahl einmal 2 und das andere Mal 2,5 ist. Weitere experimentelle Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften anderer Arten von Komplexverbindungen, z. B. der 6fachen Verbindungen des Cu^{++} und der 4- und 6fachen Verbindungen des Cr^{++}, würden wertvolle Aufschlüsse über die Natur der Valenzen in diesen Komplexverbindungen ergeben.

Calcutta, University College of Science.

Bemerkungen zur Störungsrechnung.

Von **E. Fues** in Zürich.

(Eingegangen am 12. November 1925.)

§ 1. Es wird am Beispiel der Störung eines nicht entarteten Systems besprochen, welche willkürlichen Momente durch Erzwingung bedingt periodischer Lösungen, durch Wahl geeigneter intermediärer Bewegungen und durch Einführung überzähliger Konstanten in die Störungsrechnung eingeführt werden können. § 2. Es wird gezeigt, daß es erlaubt ist, dem Born-Paulischen Verfahren der Berechnung säkularer Störungen eine viel einfachere und durchsichtigere Gestalt zu geben. § 3. Bemerkungen zur Bohlinschen Methode, die ihrem inneren Aufbau nach komplizierter ist, als es gewöhnlich dargestellt wird, und, § 4, zur Störungsrechnung bei Grenzentartung.

§ 1. Eine Reihe von Forschern hat die Methoden der astronomischen Störungsrechnung in die Physik übertragen und für Probleme des Atom- und Molekülbaues nutzbar gemacht. Ein Niederschlag dieser Arbeiten findet sich z. B. in dem Buche von M. Born über Atommechanik [1]). Wer etwa das Kapitel Störungstheorie dort mit der älteren und von astronomischen Zwecken geleiteten Darstellung von H. Poincaré [2]) vergleicht, wird zugeben, daß der Störungsrechnung nicht bloß ein neues Anwendungsgebiet erschlossen worden ist, sondern daß ihre Darstellung an Straffheit und Übersichtlichkeit außerordentlich gewonnen hat. Das ist vor allem der folgerichtigen Einführung der Wirkungs- und Winkelvariablen zu danken, welche aus der ermüdenden Fülle von Transformationen die wichtigsten heraushob und einer einheitlichen Bezeichnung unterstellte. In einem Punkte lassen aber auch die genannten Arbeiten noch zu wünschen übrig. Es tritt nicht immer klar hervor, wieweit die für die Störungsrechnung charakteristische Willkür in der Gestaltung des Verfahrens reicht und wo der Zwang mathematischer Ableitungen einsetzt. Das hat denn auch an zwei Punkten zu Abweichungen geführt, indem einerseits die beim Born-Paulischen Verfahren — in seiner Erweiterung auf den Fall $\overline{H}_1 = 0$ von Born und Heisenberg — erlaubte Freiheit nicht zur einfachsten Entwicklung ausgenutzt, andererseits das Bohlinsche Verfahren etwas einfacher dargestellt wurde, als es seinem Wesen nach ist.

[1]) M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, Bd. I, Kapitel Störungstheorie. Berlin, Springer, 1925.

[2]) H. Poincaré, Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste, Paris, Gauthier-Villars; ein Buch, das übrigens noch immer die unentbehrliche Quelle für jedes eingehendere Studium bleibt.



Wir wiederholen, um später daran anknüpfen zu können, erst die Störungsrechnung bei nicht entartetem Ausgangssystem, und achten besonders darauf, wieweit die Rechnung willkürlich gestaltet werden kann.

Es sei

$$H = H_0(J^0) + \lambda H_1(J^0 w^0) + \lambda H_2(J^0 w^0) + \cdots = W \tag{1}$$

die (zeitlich konstante) Hamiltonsche Funktion eines mechanischen Systems, geschrieben in den Variablen $J^0 w^0$, die für $\lambda = 0$ Wirkungs- und Winkelvariablen sind. Deren wichtigste Eigenschaften sind bekanntlich diese: Die J^0 sind Konstanten der (ungestörten) Bewegung, die w^0 wachsen linear in der Zeit an

$$w_k^0 = \frac{\partial H_0}{\partial J_k^0} t + \delta_k^0 = \nu_k^0 t + \delta_k^0, \tag{2}$$

und die gewöhnlichen Koordinaten und Impulse qp sind periodische Funktionen der w^0, so daß sie in mehrfachen Fourierreihen geschrieben werden können, z. B.

$$q_k = \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha^{(k)}_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i(\tau_1 w_1^0 + \cdots + \tau_f w_f^0)}. \tag{3}$$

Mit Hilfe der Transformationsgleichungen (3) und entsprechender Reihen für die p_k sind auch in die „Störungspotentiale" $H_1, H_2 \ldots$ an Stelle der qp die $J^0 w^0$ eingeführt, die J^0 stecken dabei in den Amplituden der Fourierreihen. Es werden also die Funktionen H_n formal periodische Funktionen der w^0:

$$H_n = \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} A^{(n)}_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i(\tau_1 w_1^0 + \cdots + \tau_f w_f^0)}. \tag{4}$$

Für nicht verschwindendes λ verlieren aber die $J^0 w^0$ gemäß den kanonischen Gleichungen ihre Eigenschaft, konstant bzw. linear in der Zeit zu sein. Die Reihen (3) und (4) sind dann mit veränderlichen Amplituden zu denken und bedeuten keine mehrfach periodischen Funktionen der Zeit mehr. Es ist klar, daß auf diese Weise jede beliebige (z. B. auch völlig unperiodische) Bewegung formal darstellbar ist.

Die Lösung der aus der Hamiltonschen Funktion (1) folgenden kanonischen Gleichungen

$$\dot{J}^0 = -\frac{\partial H}{\partial w^0}, \quad \dot{w}^0 = \frac{\partial H}{\partial J^0} \tag{5}$$

wird nun nach einem Satz von Poincaré in Form einer Potenzentwicklung gesucht, jedoch mit einem entscheidenden willkürlichen Eingriff in die mathematische Schlußweise. Während diese nämlich, mit

Ausnahme ganz weniger Fälle, geradezu beweist, daß die durch (5) gegebene Bewegung nicht mehrfach periodischen Charakter hat, wird für sie in der Störungsrechnung willkürlich die Existenz neuer Wirkungs- und Winkelvariablen Jw angenommen, welche für $\lambda = 0$ in die $J^0 w^0$ übergehen. Es wird auf Kosten der Konvergenz des Verfahrens formal die mehrfach periodische Beschreibung der gestörten Bewegung erzwungen und damit ein Fehler in die Rechnung willkürlich eingeführt. Bekanntlich besitzen aber die daraus hervorgehenden Reihen eine Semikonvergenz, auf Grund der sie praktisch überaus nützlich sind, und es ist wohl kaum zuviel gesagt, wenn man jede Störungsrechnung als unvollkommen bezeichnet, die nicht durch solch einen willkürlichen Fehler die Unzugänglichkeit des natürlichen Problems durchbricht und es einer beschränkt gültigen Integration unterwirft.

Wir übernehmen also die willkürliche Vorstellung von Wirkungs- und Winkelvariablen Jw der gestörten Bewegung, müssen aber einen Augenblick dabei verweilen, wie sie in die Rechnung eingeführt wird. Bekanntlich gilt für die Erzeugende $S(Jw^0)$ der kanonischen Transformation $(J^0 w^0) \longrightarrow (Jw)$ die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung, die mit Hilfe der ersten Reihe der Transformationsgleichungen

$$J^0 = \frac{\partial S}{\partial w^0}, \quad w = \frac{\partial S}{\partial J} \tag{6}$$

aus (1) erhalten wird:

$$H(J^0 w^0) = H\left(\frac{\partial S}{\partial w^0}\, w^0\right) = W. \tag{7}$$

Berücksichtigen wir außerdem, daß S nach λ entwickelt

$$S = S_0 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots \tag{8}$$

und $S_0 = \sum J w^0$ sein muß, damit die neuen Variablen durch Potenzreihen in λ mit den alten zusammenhängen und für $\lambda = 0$ in sie übergehen, so erhalten wir nach Neuordnung von (7) die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} H = H_0(J) &+ \lambda \left\{ \sum \nu_k^0 \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_1(J w^0) \right\} \\ &+ \lambda^2 \left\{ \sum \nu_k^0 \frac{\partial S_2}{\partial w_k^0} + \frac{1}{2} \sum \sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k^0 \partial J_j^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_j^0} + \sum \frac{\partial H_1}{\partial J_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_2 \right\} \\ &+ \lambda^3 \left\{ \sum \nu_k^0 \frac{\partial S_3}{\partial w_k^0} + \cdots + H_3 \right\} + \cdots = W. \end{aligned} \tag{9}$$

Das Verfahren der Störungsrechnung besteht nun ganz allgemein im Aufsuchen einer Folge von intermediären Bewegungen, die der gesuchten Bewegung immer näherkommen. Jene sind charakterisiert durch eine Folge von Hamiltonschen Funktionon

$$H^0 = W^0, \quad H' = W'. \quad H'' = W'' \text{ usf.},$$

die sich um immer kleinere Reste von der vorgegebenen, etwa von (9), unterscheiden. Es liegt nahe,

$$H^0 = H_0, \quad H' = H_0 + \lambda \left\{ \sum \nu_k^0 \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_1 \right\} \text{ usf.}$$

zu setzen, woraus die Gleichungen folgen

$$H_0(J) = W^0 = W_0, \qquad (10_0)$$

$$\sum \nu_k^0 \frac{\partial S_n}{\partial w_k^0} + \bar{\Phi}_n = W^{(n)} - W^{(n-1)} = W_n, \qquad (10_n)$$

unter der linken Seite jeweils den Faktor von λ^n in (9) verstanden. Doch ist daran festzuhalten, daß dieses Gleichungssystem nicht notwendig und auch nicht immer zweckmäßig ist. Die Wahl der intermediären Bewegungen ist vielmehr völlig frei und nur von drei Zweckmäßigkeitsgesichtspunkten geleitet: Erstens soll mit jedem Schritt des Verfahrens ein weiteres Glied von S formal bestimmt sein. Das zwingt dazu, unter $H^{(n)}$ mindestens die linke Seite von (9) bis einschließlich des Gliedes mit λ^n zu verstehen, doch kann es ebensogut noch willkürliche Glieder von kleinerer Ordnung mit enthalten. Zweitens sollen alle Glieder, aus denen z. B. das gewonnene S_n besteht, von der Größenordnung 1 oder kleiner sein, dagegen sind Glieder von der Ordnung $1/\lambda$ schon beim vorhergehenden Schritt zu berechnen. Diese Forderung zwingt, wie in § 2 gezeigt wird, manchmal dazu, $H^{(n)}$ weiter als bis auf das Glied λ^n in (9) auszudehnen. Im Falle des nicht entarteten Ausgangssystems besteht zwar kein solcher Zwang, aber natürlich auch kein Hindernis, es zu tun. Drittens soll die Rechnung möglichst einfach sein. Darin liegt im allgemeinen der Anlaß, $H^{(n)}$ nicht unnötig weit auszudehnen.

In diesem ersten Paragraphen halten wir daher an der Wahl der durch die Gleichungen (10) bezeichneten intermediären Bewegungen fest und beginnen damit, die Funktionen S_n schrittweise aus den Gleichungen (10) zu bestimmen. (10_0) ergibt einfach die Konstante W_0 als Funktion der J. (10_1) hat die Gestalt

$$\sum \nu_k^0 \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_1(J w^0) = W_1,$$

worin H_1 eine Reihe der Art (4) bedeutet, in welcher die J^0 durch feste Größen J ersetzt sind, so daß eine eigentliche Fourierreihe (mit festen Amplituden) vorliegt. Daraus folgt, daß die $\frac{\partial S_1}{\partial w_k^0}$ periodische Funk-

tionen der w_k^0 sein müssen. Dann läßt sich aber auch Φ_2 als Fourierreihe schreiben, und die $\frac{\partial S_2}{\partial w_k^0}$ werden periodisch. Allgemein entsteht

$$\Phi_n = \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} C^{(n)}_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i (\tau_1 w_1^0 + \cdots + \tau_f w_f^0)} \tag{11}$$

und $\frac{\partial S_n}{\partial w_k^0}$ = periodische Funktion der w^0, so daß S_n sich ergibt als

$$S_n = c_0^{(n)} + \sum c_k^{(n)} w_k^0 + \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} B^{(n)}_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i (\tau_1 w_1^0 + \cdots + \tau_f w_f^0)}. \tag{12}$$

Die $c_k^{(n)}$ sind willkürliche Integrationskonstanten ($c_0^{(n)}$ ist unwesentlich), bei jedem Schritt der Näherungsrechnung tritt eine neue Gruppe von ihnen auf. Sind sie einmal gewählt, und bezeichnet man das konstante Glied der Reihe Φ_n mit $\overline{\Phi}_n$ (Mittelwert von Φ_n über den Einheitskubus der w^0), so ist W_n bestimmt durch

$$\sum \nu_k^0 c_k^{(n)} + \overline{\Phi}_n = W_n,$$

W_n wird also Funktion der J und der c.

Unsere nächste Aufgabe ist es, zu zeigen, daß man die $c_k^{(n)}$ alle $= 0$ zu setzen hat, damit die $J w$, wie geplant, Wirkungs- und Winkelvariable werden. Wir haben zunächst absichtlich den allgemeineren Fall betrachtet, um zu zeigen, daß durch die Wahl der $c_k^{(n)}$ die Größe W_n mit bestimmt ist. Man kann nicht mehr willkürlich gewisse Potenzen der Entwicklung von W:

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \cdots,$$

ausfallen lassen, wenn die Größen c einmal gewählt sind. Dementsprechend kann man beim Bohlinschen Verfahren (§ 3) W nicht einfach als Potenzreihe in λ ansetzen, sondern muß eine Entwicklung nach $\sqrt{\lambda}$ erwarten.

Daß die c_k^0 bei der Störung nicht entarteter Bewegungen $= 0$ zu setzen sind, läßt sich wie folgt einsehen: Man denke sich die neuen Wirkungs- und Winkelvariablen bereits bestimmt, dann werden die gewöhnlichen Koordinaten und Impulse qp sich darstellen lassen als Fourierreihen der w, deren Amplituden von den J abhängen:

$$q_k = \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} C^{(k)}_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i (\tau_1 w_1 + \cdots + \tau_f w_f)}. \tag{13}$$

Diese Reihen sind für die gestörte Bewegung wirkliche Fourierreihen, während es die gleichzeitig bestehenden Beziehungen (3) der q_k zu den w^0 nicht sind, und umgekehrt für die ungestörte Bewegung. Denken wir uns, daß bei beiden Bewegungen eine bestimmte Koordinate q_k zwischen festen Grenzen libriere, so wird bei ihrem Vergleich die Störung

durch eine gewisse Verlagerung der Librationsgrenzen und durch eine geringe Änderung des Bewegungsrhythmus sich anzeigen. Führt man mit dem System nun eine willkürliche Bewegung aus, derart, daß alle q_l konstant bleiben und nur q_k einmal im Rhythmus und zwischen den Grenzen der gestörten Bewegung libriert, so wird ein einziges w_k auf Grund von (13) gleichzeitig um den Wert 1 zunehmen, während alle anderen w_l zu ihrem Ausgangswert zurückkehren [1]). Wegen (3) werden auch die w^0 sich geändert haben. Sie können, da das System zu seinem Ausgangszustand zurückgekehrt ist und die Amplituden in (3) ihre alten Werte wiedererlangt haben, nur solche Werte angenommen haben, die sich um Null oder um ganze Zahlen vom Ausgangswert unterscheiden; aber wie groß ihre Änderung ist, läßt sich nur auf Grund einer Zusatzhypothese entscheiden. Nimmt man nämlich an, daß die Größe $(\dot{w} - \dot{w}_0)$ klein ist gegenüber $\dot{w}^0$ selbst, dann muß auch w_k^0 um 1 zugenommen haben, während alle w_l^0 zu ihrem Ausgangswert zurückgekehrt sind. Für alle Winkelvariablen, deren Störung jener Voraussetzung entspricht, gilt also die Beziehung

$$w_k = w_k^0 + \text{periodische Funktion der } w^0 \text{ mit Periode 1.} \qquad (14)$$

Da wir zunächst jede Entartung ausgeschlossen haben, gewinnen wir durch Vergleich von (14) mit der zweiten Reihe der Gleichungen (6) und mit (8) die Aussage, daß $\frac{\partial S_n}{\partial J}$ und damit auch S_n selbst rein periodische Funktion der w^0 sein muß, daß also die Konstanten $c_k^{(n)}$ in (12) gleich Null zu setzen sind. Auf solche Weise wird im Nichtentartungsfalle willkürlich zum Ausdruck gebracht, daß die gestörte Bewegung wiederum bedingt periodisch sei.

Man sieht aber, daß für entartete Winkelvariable, deren Eigenbewegung im ungestörten Falle verschwindet, die Beziehung (14) nicht gilt, selbst wenn sie nur zufällig entartet, also willkürfrei definiert sind. Es ist daher in Entartungsfällen möglich, überzählige Konstanten $c_k^{(n)}$ in die Rechnung einzuführen, wodurch sie in besonderem Maße anpassungsfähig wird. Davon werden wir bei der Besprechung des Bohlinschen Verfahrens Gebrauch machen.

Es bleibt noch übrig, die Koeffizienten B_τ der Reihen (12) durch Koeffizientenvergleichung nach dem Schema der Gleichung ($10n$) zu bestimmen. Aus (10), (11), (12) ergibt sich

$$B^{(n)}_{\tau_1 \dots \tau_f} = \frac{C^{(n)}_{\tau_1 \dots \tau_f}}{(\tau_1 \nu_1^0 + \cdots + \tau_f \nu_f^0)}. \qquad (15)$$

[1]) Wir denken an den bekannten Zusammenhang der q mit den w bei „separierbaren“ Systemen.

Da wir die Frequenzen der ungestörten Bewegung als inkommensurabel vorausgesetzt haben, verschwinden die Nenner nicht und besitzen die Reihen (12) die bekannte Semikonvergenz.

§ 2. Störungsrechnung bei eigentlicher Entartung. a) $\overline{H_1} \neq 0$. Ist die ungestörte Bewegung eigentlich entartet, so haben wir zu unterscheiden zwischen den s „eigentlichen" Wirkungsvariablen J_α^0 und den $f - s$ „uneigentlichen" J_ϱ^0, die nicht in die Energie H_0 eingehen und deren zugehörige w_ϱ^0 im ungestörten Falle konstant sind. Die Hamiltonsche Funktion schreibt sich dann

$$H = H_0(J_\alpha^0) + \lambda H_1(J_\alpha^0 J_\varrho^0 w_\alpha^0 w_\varrho^0) + \cdots = W. \tag{1}$$

Es ist klar, daß wir, um das Verfahren des vorigen Paragraphen anzuwenden, nicht von der ungestörten Bewegung auszugehen haben, sondern von irgend einer voll entfalteten, z. B. derjenigen mit der Hamiltonschen Funktion

$$\left.\begin{aligned} H_0^* &= H_0(J_\alpha^0) + \lambda\, G\,(J_\alpha^0 J_\varrho^0 w_\varrho^0 w_\alpha^0), \\ H_1^* &= H_1 - G. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Wir haben G mit dem Faktor λ versehen, um eine Bewegung zu erhalten, die in erster Näherung mit der ungestörten Bewegung des Systems (1) übereinstimmt. Das entspricht der Forderung der formalen Bestimmtheit von S_0 aus der ersten intermediären Bewegung, die in § 1 besprochen wurde. S_0 wird gewonnen aus der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung

$$H_0^* = H_0\left(\frac{\partial S_0}{\partial w_\alpha^0}\right) + \lambda\, G\left(\frac{\partial S_0}{\partial w_\alpha^0}\, \frac{\partial S_0}{\partial w_\varrho^0}\, w_\varrho^0\, w_\alpha^0\right) = W_0^*,$$

deren Integration irgendwie, etwa durch Separation, möglich sei.

Man findet, daß aus

$$H = H_0^*(J_\alpha J_\varrho) + \lambda H_1^* + \lambda^2 H_2 + \cdots = W$$

nach dem Verfahren von § 1 formal alle weiteren S_n bestimmt werden können, und daß damit unserer ersten Forderung genügt ist.

Doch übersieht man ebenso leicht, daß der zweiten Forderung, die wir an die Wahl der intermediären Bewegungen gestellt haben, noch nicht genügt ist. Vergleicht man nämlich die Frequenzen der ersten intermediären Bewegung $\nu_\alpha^0 = \frac{\partial H_0^*}{\partial J_\alpha}$, $\nu_\varrho^0 = \frac{\partial H_0^*}{\partial J_\varrho}$, so zeigt sich, daß die ν_ϱ^0 klein sind von der Ordnung λ, wenn die ν_α^0 als von der Ordnung 1 angesehen werden. Aus den Reihen (12) des § 1 heben sich also wegen (15) alle diejenigen Glieder als von der Ordnung $\frac{1}{\lambda}$ heraus, die nur von

den w_ϱ^0 abhängen. Sie bilden sozusagen eine Fourierreihe für sich, die nachträglich noch zu einer Korrektur der Bewegung führt von derselben Größenordnung, wie sie beim vorhergehenden Schritte hätte erledigt werden sollen. Wir müssen also vermeiden, daß bei der Bestimmung von S_1 aus H_1^* diese Glieder vorkommen, und tun das, indem wir $G = \overline{H_1}$ setzen (der Strich bedeutet, wie üblich, Mittelung über den Einheitswürfel der w_α^0, entsprechend dem Zeitmittel über die ungestörte Bewegung). $\overline{H_1^*}$, welches gerade alle gefährlichen Glieder enthält, verschwindet bei dieser Wahl. Es war nicht notwendig, G genau $= \overline{H_1}$ zu setzen, doch darf es von $\overline{H_1}$ nur um Glieder nächst kleinerer Ordnung oder um solche Glieder abweichen, die zugleich von den w_α^0 abhängen. Die einfachste Wahl ist $G = \overline{H_1}$. Sie hat außerdem den Vorzug, in Gleichung (2) eine Separation der w_α^0 von den w_ϱ^0 zu erlauben, so daß sich die Bestimmung der ersten intermediären Bewegung auf ein Problem von $(f - s)$ Freiheitsgraden reduziert.

Man erkennt, daß dieselbe Schwierigkeit bei jedem neuen Schritte wieder auftaucht, und daß jedesmal $\overline{\Phi_n}$ schon zur Bestimmung von S_{n-1} verwendet werden muß. Sehr befriedigend ist, daß folgende einfache Umordnung von H uneingeschränkt die Voraussetzung schafft für das Verfahren von § 1:

$$\begin{aligned} H &= (H_0 + \lambda \overline{H_1}) + \lambda (\tilde{H}_1 + \lambda \overline{H_2}) + \lambda^2 (\tilde{H}_2 + \lambda \overline{H_3}) + \cdots \\ &= H_0^* + \lambda H_1^* + \lambda^2 H_2^* + \cdots = W. \end{aligned} \tag{3}$$

Durch sie erhalten von selbst alle kritischen Glieder in $\overline{\Phi_n}$ den Faktor λ, weil sämtliche Glieder von Φ_n eine der Funktionen H_n^* oder ihre Ableitungen enthalten, und darin die von w_α^0 freien Glieder immer mit λ behaftet sind.

Die Umordnung gemäß Formel (3) unterscheidet sich natürlich von dem von Born und Pauli[1]) angegebenen Verfahren nicht inhaltlich. Wohl aber gewinnt die Rechnung an Durchsichtigkeit. Man sieht ein, warum in der betreffenden Arbeit eine Näherung nie in einem Schritt zu Ende geführt werden konnte, vielmehr immer ein Rest zu bestimmen blieb.

b) Fall $\overline{H_1} = 0$. Dagegen ist der Verfasser anderer Meinung als Born und Heisenberg in ihrer Annalenarbeit[2]) über die Erweiterung des Verfahrens auf den praktisch wichtigen Fall $\overline{H_1} = 0$. Es läßt sich nämlich zeigen, daß nach Umordnung der Hamiltonschen Funktion auf die Form

$$\begin{aligned} H &= (H_0 + \lambda^2 \overline{H_2}) + \lambda (\tilde{H}_1 + \lambda^2 \overline{H_3}) + \lambda^2 (\tilde{H}_2 + \lambda^2 \overline{H_4}) + \cdots \\ &= H_0^* + \lambda H_1^* + \lambda^2 H_2^* + \cdots = W \end{aligned} \tag{4}$$

[1]) ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922.
[2]) Ann. d. Phys. **74**, 1, 1924.

abermals alles Notwendige getan und das Verfahren von § 1 ohne Bedenken anwendbar ist. Das bedeutet eine nicht unbedeutende Vereinfachung der Rechnung gegenüber dem dort eingeschlagenen Weg. Und der Gewinn an Übersichtlichkeit ist in diesem Falle noch größer.

Es bedürfte nach dem Vorangegangenen kaum einer Begründung des Ansatzes (4), wenn nicht Born und Heisenberg ausdrücklich den Gedanken abgelehnt hätten, die säkularen Störungen einfach aus dem Mittelwert von H_2 über die ungestörte Bewegung (d. h. über die w_α^0) zu berechnen und damit in H_1 einzugehen. Offenbar vermuteten sie darin einen Verstoß gegen die Forderung I, daß jede intermediäre Bewegung ein weiteres Glied von S vollständig zu bestimmen habe. Auf den ersten Blick scheint es ja auch, als ob durch unsere Schreibweise eine Näherung zweiter Ordnung einer anderen von der ersten Ordnung vorangesetzt sei. Doch erweist sich dieses Bedenken bei näherem Zusehen als nicht stichhaltig, weil die durch säkulare Störungen aus $\lambda^2 \overline{H}_2$ berechnete Transformation der w_ϱ^0 endlich, von der Ordnung 1, dagegen die von λH_1 veranlaßte nur von der Ordnung λ ist.

Versuchen wir, auch in diesem Falle systematisch die geeignete Entwicklung aufzusuchen. Wir werden dann, wie oben, von einer zunächst beliebigen voll entfalteten Anfangsbewegung ausgehen, die in erster Näherung mit der ungestörten Bewegung übereinstimmt. Sie besitze wieder die Hamiltonsche Funktion

$$H_0^* = H_0(J_\alpha^0) + \lambda G. \tag{5}$$

Aus den gleichen Gründen wie vorher darf G nur um Glieder nächst kleinerer Ordnung oder um Glieder, die auch von den w_α^0 abhängen, von $\overline{H}_1 = 0$ abweichen, d. h. es kann überhaupt nur solche Glieder enthalten. Es muß sie enthalten, da wir sonst auf die entartete Ausgangsbewegung mit $H_0^* = H_0$ zurückfielen.

Born und Heisenberg wählen nun $G = H_1 = \tilde{H}_1$. Gleichung (5) ist dann nicht streng integrierbar, man kann aber durch ein Näherungsverfahren solche $\overline{J}\,\overline{w}$ einführen, daß H_0^* nur von den $\overline{J}$ abhängt bis auf Glieder proportional λ^2, die dann zu H_2 und den folgenden Störungsfunktionen zu schlagen sind. Die ganze Umrechnung auf die $\overline{J}\,\overline{w}$ ist nicht eben bequem, vor allem aber unnötig, denn es stellt sich heraus, daß die gewonnene intermediäre Bewegung bis auf Abweichungen von der Ordnung λ^2 immer noch entartet ist. Man findet

$$H_0^* = W_0(\overline{J}_\alpha) + \lambda^2 \ldots,$$

worin W_0 von den $\overline{J}_\varrho$ unabhängig ist. Man wird also, nur auf einem Umweg, von selbst auf die Berechnung der säkularen Störungen aus dem

Glied $\lambda \overline{H}_2$ geführt. Und zwar auf dasselbe $\overline{H}_2$, das sofort hätte herangezogen werden sollen, denn die $\overline{J}\,\overline{w}$ unterscheiden sich von den $J^0 w^0$ nur um Größen $\sim \lambda$; $\lambda^2 H_2$ hat sich durch die erste Transformation also nur um Glieder $\sim \lambda^3$ geändert. Tatsächlich berechnen die Verfasser die säkularen Störungen der Atomkerne und Elektronen im Molekülverband auch aus derselben Gleichung[1]), die ihnen gleich zu Anfang[2]), vor Einführung der $\overline{J}\,\overline{w}$, zu Gebote stand, und die zu denselben Folgerungen geführt hätte.

Es sei hier darauf verzichtet, andererseits die Wahl von $\lambda G = \lambda^2 \overline{H}_2$ in (5) und die daraus folgende Schreibweise (4) für H als brauchbar zu erweisen, denn es müßte fast wörtlich wiederholt werden, was unter a) gesagt wurde.

§ 3. Dagegen sollen noch einige Bemerkungen Platz finden über das Bohlinsche Verfahren der Störungsrechnung bei zufällig entartetem Ausgangssystem, das auch durch eine Arbeit von Born und Heisenberg[3]) in die Atommechanik eingeführt wurde und diese Forscher zu ihren wichtigen Schlüssen über Phasenbeziehungen in Bohrschen Atomen und Molekülen veranlaßt hat. Ohne diese Schlußfolgerungen in Zweifel ziehen zu wollen, scheint es mir doch, als ob die Darstellung der Bohlinschen Methode zu einfach gegeben sei. Sie sei im nachfolgenden in etwas andere Form gebracht.

Die Hamiltonsche Funktion eines mechanischen Systems laute

$$H = H_0 (J^0_\alpha J^0_\varrho) + \lambda H_1 (J^0_\alpha J^0_\varrho w^0_\alpha w^0_\varrho) + \cdots = W, \tag{1}$$

und es seien für bestimmte Werte $J^*_\alpha J^*_\varrho$ der $J^0_\alpha J^0_\varrho$ die Gleichungen erfüllt

$$\frac{\partial H_0}{\partial J^*_\varrho} = \nu^*_\varrho = 0, \tag{2}$$

unter $\frac{\partial H_0}{\partial J^*_\varrho}$ den Wert von $\frac{\partial H_0}{\partial J^0_\varrho}$ für $J^0_\alpha = J^*_\alpha$, $J^0_\varrho = J^*_\varrho$ verstanden. Man spricht dann von zufälliger Entartung der Variablen $J^0_\varrho\, w^0_\varrho$.

Auch hier handelt es sich zunächst darum, zur Anwendung des Verfahrens von § 1 eine nicht entartete Ausgangsbewegung zu gewinnen, sie ist wie immer gegeben durch die Hamiltonsche Funktion

$$H^*_0 = H_0 + \lambda \overline{H}_2 = W^*_0 \tag{3}$$

($\overline{H}_2$ bedeutet wieder den Mittelwert über den Einheitskubus der nicht entarteten Winkelvariablen w^0_α = dem Zeitmittelwert über die ungestörte

---

[1]) Gleichung (40) S. 22 der angeführten Arbeit.

[2]) Gleichung (29) S. 16.

[3]) ZS. f. Phys. **14**, 44, 1923.

Bewegung). Gleichung (3) bezieht die säkularen Störungen der w_ϱ^0 mit ein. Es wird zweifellos in vielen Fällen möglich und geraten sein, sie streng zu integrieren. Das ist etwa der Fall bei dem Beispiel zweier gekoppelter Rotatoren, welches von Born und Heisenberg in der zitierten Arbeit herangezogen wird.

Es ist aber auch ein Näherungsverfahren zur Integration von Gleichung (3) möglich — eben das Bohlinsche[1]) —, und diese Möglichkeit ist der erste Punkt, in dem sich die Störungsrechnung bei zufälliger Entartung von anderen Fällen unterscheidet. Sie beruht auf der willkürfreien Bestimmtheit der entarteten Wirkungs- und Winkelvariablen schon bei der ungestörten Bewegung und erlaubt, jene als erste Näherungen für die gestörte Bewegung anzusehen. Doch ist hier gleich eine Einschränkung zu machen: Während die Wirkungsvariablen $\overline{J}_\varrho$ des Problems (3) sich von den J_ϱ^0 tatsächlich nur um Korrektionsglieder unterscheiden, die mit λ verschwinden, sind die zugehörigen $\overline{w}_\varrho$, wie wir sehen werden, endlich verschiedene Funktionen der w_ϱ^0 und bleiben es definitionsgemäß auch im Limes $\lambda \rightarrow 0$, nur erstarren dann sowohl die $\overline{w_\varrho}$ als die w_ϱ^0 zu Konstanten. Der Grund ist folgender: Wir sahen in § 1[2]), daß bei Entartung das gleichmäßige Anwachsen der $\overline{w}$ und w^0 aufhören kann. Z. B. kann w_ϱ^0 bei der Bewegung (3) librieren, während die zugehörige Winkelvariable $\overline{w_\varrho}$ „rotiert", sie werden sich also durch eine endliche Transformation unterscheiden. Trotzdem ist es möglich, die Erzeugende T der Transformation $(w^0 J^0) \rightarrow (\overline{w}\,\overline{J})$ als Potenzreihe in λ anzusetzen, da wenigstens $\overline{J} - J^0$ mit λ verschwindet.

Bohlin zeigt mit Hilfe einer algebraischen Analogie, daß wegen (2) keine Reihe von ganzen Potenzen von λ zu erwarten ist, sondern daß die Entwicklung nach $\sqrt{\lambda}$ fortschreitet. Wir setzen daher

$$T(\overline{J}w^0) = T_0 + \sqrt{\lambda}\,T_1 + \lambda T_2 + \lambda\sqrt{\lambda}\,T_3 + \cdots \tag{4}$$

und haben, wie üblich, von vornherein bei der Indizierung der Störungsfunktionen H_n auf diese Form Rücksicht genommen. Die Transformationsgleichungen werden

$$J^0 = \frac{\partial T}{\partial w^0}, \qquad \overline{w} = \frac{\partial T}{\partial \overline{J}}. \tag{5}$$

---

[1]) Es ist verwandt mit dem von Born und Heisenberg im Falle eigentlicher Entartung und $\overline{H}_1 = 0$ benutzten, um die Bewegung $H_0^* = H_0 + \lambda \tilde{H}_1$ näherungsweise zu integrieren. Wir sahen in § 2, daß dieser erste Schritt dort überflüssig ist.

[2]) Beim Besprechen der Gleichung (14).

Es ist aber noch auf einen zweiten Punkt aufmerksam zu machen, der für die Störungsrechnung bei zufälliger Entartung charakteristisch ist. Die linke Reihe der Gleichungen (5) muß so beschaffen sein, daß sie eine Entwicklung von H an der kritischen ein für allemal festen Entartungsstelle $J^0 = J^*$ erlaubt. T_0 muß daher die Form haben

$$T_0 = \sum J_k^* w_k^0 \qquad (k = 1 \ldots f). \tag{6}$$

Wir haben aber zu unterscheiden zwischen diesen festen Werten J^* und den neuen Wirkungsvariablen $\overline{J}$, welche zwar für eine Bewegung konstant, von Bahn zu Bahn aber veränderlich zu denken sind [wie z. B. schon aus der zweiten Reihe der Gleichung (5) hervorgeht]. Physikalisch gesprochen ist die Aufgabe, in der Umgebung einer einzigen zufällig entarteten Ausgangsbewegung eine uneingeschränkte Mannigfaltigkeit von gestörten Bewegungen aufzusuchen. Für die Freiheitsgrade α genügt es, $\overline{J}$ aufzuspalten in den festen Anteil J^* und den frei wählbaren Anteil

$$\overline{J}_\alpha - J_\alpha^* = \sqrt{\lambda}\, \overline{K}_\alpha \quad [\overline{K} \text{ sei von der Größenordnung } (1)]. \tag{7}$$

So entsteht als erster Teil von T_1 die Summe $\sum \overline{K}_\alpha w_\alpha^0$. Der zweite Teil muß die $\overline{J}_\varrho$ enthalten in einer Form, die durch den Charakter der säkularen Bewegungen der w_ϱ^0 bestimmt ist.

Nach diesen Vorbemerkungen stellen wir die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung für T auf, indem wir (5) mit (4) in (1) einsetzen und erhalten:

$$\begin{aligned} H_0^* = H_0\,(J_\alpha^* J_\varrho^*) &+ \sqrt{\lambda}\left\{\sum \nu_\alpha^* \overline{K}_\alpha\right\} \\ &+ \lambda\left\{\sum \nu_\alpha^* \frac{\partial T_2}{\partial w_\alpha^0} + \frac{1}{2\,!}\sum\sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\alpha^* \partial J_\beta^*}\overline{K}_\alpha \overline{K}_\beta \right. \\ + \frac{1}{2\,!}\sum\sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\alpha^* \partial J_\varrho^*}\overline{K}_\alpha \frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0} &+ \frac{1}{2\,!}\sum\sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\varrho^* \partial J_\sigma^*}\frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0}\frac{\partial T_1}{\partial w_\sigma^0} \\ &\left. + \overline{H}_2\,(J_\alpha^* J_\varrho^* w_\varrho^0)\right\} + \lambda\sqrt{\lambda}\,\{\ \}_3 + \lambda^2\{\ \}_4 + \cdots = W_0^*. \end{aligned} \tag{8}$$

Wir setzen demgemäß

$$W_0^* = W_0 + \sqrt{\lambda}\, W_1 + \cdots,$$

dann folgt zunächst
$$H_0\,(J_\alpha^* J_\varrho^*) = W_0, \tag{9_0}$$
und
$$\sum \nu_\alpha^* \overline{K}_\alpha = W_1\,^{1)}, \tag{9_1}$$
ferner aus dem Gliede mit λ $\dfrac{\partial T_2}{\partial w_\alpha^0} = 0$

---

[1]) W_1 verschwindet nur, wenn man sich bezüglich der $\overline{J}_\alpha$ auf die Werte J_α^* beschränkt!

und $$A + \sum B_\varrho \frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0} + \sum\sum C_{\varrho\sigma} \frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0} \frac{\partial T_1}{\partial w_\sigma^0} + \overline{H}_2 = W_2 \qquad (9_2)$$

mit den Bedeutungen

$$A = \sum\sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\alpha^* \partial J_\beta^*} \overline{K}_\alpha \overline{K}_\beta, \qquad B_\varrho = \sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\alpha^* \partial J_\varrho^*} \overline{K}_\alpha$$

und

$$C_{\varrho\sigma} = \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\varrho^* \partial J_\sigma^*}.$$

(9_2) ist selbst eine Differentialgleichung vom Hamilton-Jacobischen Typus, sie entspricht der Hamiltonschen Funktion

$$H^* = A + \sum B_\varrho p_\varrho + \sum\sum C_{\varrho\sigma} p_\varrho p_\sigma + \overline{H}_2(q_\varrho) = W_2$$

und ist in dem eingeschlagenen Näherungsverfahren der eigentliche Ersatz für (3). Bei bestimmter Wahl der $\overline{J}_\alpha$ $(\overline{K}_\alpha = 0)$ reduziert sie sich auf

$$\sum\sum C_{\varrho\sigma} p_\varrho p_\sigma + \overline{H}_2(q_\varrho) = W_2$$

und erlaubt dann die Lösung

$$p_\varrho = \frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0} = 0, \qquad q_\varrho = w_\varrho^0 = \text{const},$$

die, wie Born und Heisenberg gezeigt haben, quantentheoretisch allein in Frage kommt.

Im allgemeinen Falle hängt es vom Charakter der Störungsfunktion $\overline{H}_2$ ab, ob (9_2) integriert werden kann oder nicht. Das Bohlinsche Verfahren hat also zwar das Bewegungsproblem vereinfacht, es erlaubt aber ebensowenig wie die anderen Methoden eine Berechnung beliebiger Störungen eines entarteten Systems. Wir nehmen hier an, daß Gleichung (9_2), etwa durch Separation der Variablen, integriert werden kann, daß also Phasenintegrale

$$\overline{K}_\varrho = \oint \frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0} d w_\varrho^0$$

definiert sind, mit deren Hilfe sich $T_1 = T_1(\overline{K} w^0)$ ergibt. Diese Phasenintegrale unterscheiden sich aber (durch den Integranden) von den Wirkungsvariablen

$$\overline{J}_\varrho = \oint \frac{\partial T}{\partial w_\varrho^0} d w_\varrho^0 = J_\varrho^* \oint d w_\varrho^0 + \sqrt{2}\, \overline{K}_\varrho.$$

Wir denken uns gleichwohl T_1 als Funktion der $\overline{K}$ und w^0 aufgeschrieben.

Da es augenblicklich nur darauf ankommt, eine voll entfaltete Bewegung zu finden, die als Ausgangspunkt für das Verfahren von § 1 dienen kann, so stellen wir hier die erste Näherungsrechnung ein, indem

wir willkürlich $T_2 = T_3 = \cdots = 0$ setzen. Das entspricht freilich nicht der Integration von (3), sondern derjenigen des Problems

$$H_0^* = H_0 + \lambda \overline{H}_2 - \lambda\sqrt{\lambda}\,\{\ \}_3 - \lambda^2\{\ \}_4 - \cdots = W_0^* = W_0 + \sqrt{\lambda}\,W_1 + \lambda W_2.$$

Wir setzen diesen Wert jetzt in H ein, indem wir gleichzeitig mit der von (5) etwas verschiedenen Transformation

$$J^0 = \frac{\partial T(\overline{K} w^0)}{\partial w^0}, \qquad \overline{w} = \sqrt{\lambda}\frac{\partial T}{\partial \overline{K}} = \frac{\partial T_1(\overline{K} w^0)}{\partial \overline{K}} \tag{10}$$

die Variablen $\overline{K}\,\overline{w}$ eingeführt denken, die zwar nicht bezüglich H, aber in bezug auf $\mathfrak{H} = \frac{H - W_0}{\sqrt{\lambda}}$ kanonisch sind. Das Resultat ist die Hamiltonsche Funktion

$$\frac{H - W_0}{\sqrt{\lambda}} = W_1(\overline{K}_\alpha) + \sqrt{\lambda}\,\{W_2(J_\alpha^* J_\varrho^* \overline{K}_\alpha \overline{K}_\varrho) + \overline{H}_2(\overline{K}\,\overline{w})\}$$
$$+ \lambda\,\{\overline{K}\,\overline{w}\}_3 + \cdots = \frac{W - W_0}{\sqrt{\lambda}}$$

oder

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0(K_\alpha) + \sqrt{\lambda}\,\mathfrak{H}_1(\overline{K_\alpha K_\varrho w_\alpha w_\varrho}) + \lambda\mathfrak{H}_2 + \cdots = \mathfrak{W}. \tag{11}$$

Wir sind also zwar nicht beim Fall des § 1, sondern dem des § 2 angelangt, und es ist noch die übliche Umordnung von $\mathfrak{H}$ notwendig. Eine abermalige Berechnung säkularer Störungen kommt aber nicht in Frage, da der Mittelwert $\overline{\mathfrak{H}}_1$ schon die Form $W_2(\overline{K}_\alpha \overline{K}_\varrho)$ hat. Es besteht also kein Hindernis mehr, nach Umstellung in der Weise des § 1 vorzugehen.

Die endgültigen Wirkungsvariablen des gestörten Systems sind aber nicht die sich ergebenden

$$K = \overline{K} + \text{periodische Funktion der } \overline{w},$$

sondern die Wirkungsvariablen

$$J = J^* + \sqrt{\lambda}\,K.$$

§ 4. Wenige Worte zur Störungsrechnung bei Grenzentartung mögen noch angefügt werden, obwohl sie nichts Neues bringen, sondern nur das Zustandekommen dieses Falles in einfacher Weise verständlich machen sollen.

Die seither angegebenen Methoden müssen immer dann versagen, wenn die Funktionen H_n an der betrachteten Stelle J^0 keine Taylorentwicklung nach den ΔJ^0 erlauben. Physikalisch realisiert ist dieser Fall z. B. immer, wenn die Libration irgend einer Koordinate einschläft zur Beharrung im Librationszentrum. Daß das so ist, lehrt eindringlich ein sehr einfaches Beispiel.



Denken wir uns einen linearen, vertikalen harmonischen Oszillator von der Masse und Frequenz 1 unter dem Einfluß der Schwere. Seine Hamiltonsche Funktion lautet in gewöhnlichen Koordinaten

$$H = \frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} 2\pi q^2 + \lambda q = W.$$

Zu den Winkel- und Wirkungsvariablen des ungestörten Systems gehen wir über mit Hilfe einer Poincarétransformation

$$\left.\begin{aligned} p &= \sqrt{2 J^0} \cos 2\pi w^0, \\ q &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{2 J^0} \sin 2\pi w^0 \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

und gewinnen die Form

$$H = J^0 + \lambda \frac{1}{2\pi} \sqrt{2 J^0} \sin 2\pi w^0 = H_0 + \lambda H_1 = W.$$

Wie man sieht, erlaubt H_1 keine Taylorsche Entwicklung für $J^0 = 0$, und so würde es auch mit einer beliebigen anderen Störungsfunktion sein, wenn sie nicht zufällig nur von q^2 abhängig wäre. Auch macht es für die Allgemeinheit nichts aus, daß wir von vornherein nur an einen harmonischen Oszillator gedacht haben, denn in der unmittelbaren Umgebung eines Librationszentrums erweist sich jedes mechanische System als quasielastisch gebunden.

Die wohlbekannte einfache Lösung der gestörten Bewegung in unserem Beispiel lehrt aber, daß die Schwierigkeit nur formaler Natur ist und an der Einführung ungeeigneter Koordinaten liegt. Das ist auch einleuchtend, denn für verschwindende Libration wird die Abbildung des q-Raumes auf den w^0-Raum durch (1) unstetig, weil nicht das Argument der Fourierreihe konstant wird, sondern die Amplitude verschwindet. Das Heilmittel besteht deshalb in der Nichtbenutzung der Winkelkoordinaten bzw. der Rückkehr zu gewöhnlichen Koordinaten pq (die in den meisten Arbeiten mit $\xi\eta$ bezeichnet sind) durch eine umgekehrte Poincarétransformation (1).

Für die Durchführung dieses Gedankens sei auf die Arbeiten von Nordheim[1]) verwiesen, zu deren leichterem Verständnis gerade der Vergleich mit unserem Beispiel beitragen kann. In den betreffenden Arbeiten ist übrigens unerwähnt geblieben, daß das dort eingeschlagene Verfahren nur zum Ziele führt, wenn das Problem eine Separation der grenzentarteten von den übrigen Freiheitsgraden erlaubt.

[1]) ZS. f. Phys. **17**, 316, 1923, und **21**, 242, 1924, für Spezialfälle sowie Kap. 46 in Borns Atommechanik für den allgemeinen Fall.



Über den Einfluß der Ionengröße auf die Zustandsgleichung starker Elektrolyte.

Von **J. Frenkel** und **B. Finkelstein** in Leningrad.

(Eingegangen am 9. November 1925.)

Es wird der Versuch gemacht, eine Zustandsgleichung für die starken Elektrolyte aufzustellen, welche nach ihrer Form der wohlbekannten van der Waalsschen Gleichung ähnlich ist und das Verhalten der Lösungen von relativ hohen Konzentrationen quantitativ befriedigend wiedergibt.

Wir wollen annehmen, daß der osmotische Druck p_0 in Lösungen starker Elektrolyte sich aus einer Gleichung vom Typus

$$(p_0 + p_e)(v - b) = \tfrac{2}{3} L \tag{1}$$

berechnen läßt, wo L die mittlere kinetische Energie aller in der betrachteten Lösung befindlichen Teilchen des gelösten Stoffes bedeutet. Die inneren Kräfte, welche die Abweichungen im Verhalten der Lösungen von den Gesetzen der idealen Gase verursachen, können in zwei Teile zerlegt werden: 1. die Coulombschen Kräfte, welche den punktförmigen Ionen entsprechen würden, und 2. die Abstoßungskräfte, welche durch die endliche Ionengröße bedingt sind. Dementsprechend bedeutet p_e den von punktförmigen Ionen herrührenden inneren Druck, während b eine für die abstoßenden Kräfte maßgebende Größe ist, die dem Vierfachen des Volumens aller Ionen gleichgesetzt wird.

Betrachten wir den Fall eines binären ein-einwertigen Elektrolyten, welchen wir als völlig dissoziiert annehmen wollen. Wenn sich ein Mol Salz in v cm³ der Lösung befindet, so wird die Formel (1) zu

$$(p_0 + p_e)(v - b) = 2RT$$
$$(R = 8{,}315 . 10^7;\ T \text{ die absolute Temperatur})$$

oder, in etwas anderer Schreibweise,

$$\frac{p_0 v}{RT} = 2 + \frac{B}{v}, \tag{2}$$

wo

$$B = 2b - \frac{p_e v^2}{RT} \tag{2a}$$

ist, wenn in der Zerlegung des Ausdrucks $\frac{v}{v-b}$ nach Potenzen der Größe b/v nur die zwei ersten Glieder beibehalten werden.

Andererseits erhält man durch Anwendung des Virialsatzes leicht die folgende Gleichung

$$W = 2L - 3p_0 v,$$

wo W das gesamte Virial der inneren Kräfte bedeutet, oder nach einer leichten Umrechnung

$$\frac{p_0 v}{RT} = 2 - \frac{W}{3RT}. \tag{3}$$

Aus der Gegenüberstellung der Gleichungen (2) und (3) ergibt sich als „erster Virialkoeffizient" B

$$B = -\frac{W}{3RTc} \tag{4}$$

$\left(c = \frac{1}{v}\right.$ ist die Anzahl von Molen im cm³ der Lösung$\left.\right)$.

Das gesamte Virial W der inneren Kräfte kann auch in zwei Teile zerlegt werden:

$$W = W' + W'',$$

wo W' den Coulombschen Kräften, und W'' den von der endlichen Ionengröße herrührenden Abstoßungskräften entspricht. Da bekanntlich $W' = -\bar{U}'$, wo $\bar{U}'$ die mittlere potentielle Energie von Coulombschen Kräften bedeutet, so haben wir nach der Theorie von Debye und Hückel[1]) für sehr verdünnte Lösungen

$$W' = -\bar{U}' = \frac{\mathfrak{N} \varepsilon^2 \varkappa}{D} \tag{5}$$

$\left(\varkappa^2 = \frac{8 \pi \varepsilon^2 \mathfrak{N} c}{D k T}\right.$; $\mathfrak{N}$ die Avogadrosche Zahl; ε das elektrische Elementarquantum; D die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels).

Dies entspricht dem Falle, daß in der allgemeinen Gleichung (2) die Größe b gleich Null gesetzt wird. Daraus ergibt sich die folgende Beziehung

$$p_e = \frac{\mathfrak{N} \varepsilon^2 \varkappa c}{3D}. \tag{6}$$ [2])

Zwar ist diese Beziehung nur für sehr verdünnte Lösungen streng gültig, wir wollen sie aber auch im Falle konzentrierter Lösungen anwenden, indem der Einfluß der Ionengröße durch den Koeffizienten b berücksichtigt wird.

[1]) Phys. ZS. **24**, 185, 1923.

[2]) Es sei hier angedeutet, daß der „innere Druck" p_e, welcher den Abweichungen im Verhalten der Lösungen starker Elektrolyte von idealen Lösungen zum größten Teile Rechnung trägt, nicht der zweiten Potenz (wie bei Gasen), sondern der $^3/_2$ Potenz der Konzentration proportional ist.



Durch Einsetzen von (6) in (2a) ergibt sich[1])

$$B = 2b - \frac{\mathfrak{N}\varepsilon^2\varkappa}{3DRTc}$$

und folglich

$$p_0 = 2RTc - 2RTbc^2 - \frac{\mathfrak{N}\varepsilon^2\varkappa c}{3D}. \qquad (7)$$

Es sei bemerkt, daß bei Debye und Hückel der Übergang zu den höheren Konzentrationen auch durch die Einführung der endlichen Dimensionen der Ionen ermöglicht wird; die Art aber, in welcher dies Platz greift, scheint uns sehr künstlich und logisch unzutreffend zu sein.

Es ist nämlich nach ihrer Vorstellung das Ion als eine dielektrische Kugel vom Radius a anzusehen, in deren Mittelpunkt die ganze Ladung des Ions konzentriert gedacht wird, während das Innere der Kugel mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt ist. Dabei wird das elektrostatische Potential der äußeren Ionenatmosphäre innerhalb der Kugel für konstant gehalten. Es ist aber sehr zweifelhaft, ob es möglich ist, diese Vorstellung mit den wirklichen Verhältnissen in Einklang zu bringen, nicht nur vom prinzipiellen Standpunkt aus, sondern auch aus experimentellen Gründen, da die Ergebnisse dieser Theorie in gewissen Fällen ganz fehlerhaft sind[2]).

Die Auswertung der „Ionenradien" im Gebiet höherer Konzentrationen wird am zweckmäßigsten unter Mitbenutzung des Aktivitätskoeffizienten φ ausgeführt. Auf Grund bekannter thermodynamischer Beziehungen[3]) nehmen wir folgende einfache Umrechnungen vor:

$$\int_{\bar{c}}^{c} \frac{dp_0}{c} = 2RT \ln \frac{c\varphi}{\bar{c}}$$

$$p_0 = 2RTc + 2RTbc^2 - \tfrac{2}{3}\frac{A}{D}\sqrt{\frac{2c^3}{DT}}; \quad A = \mathfrak{N}^2\varepsilon^3\sqrt{\frac{\pi}{R}} = 7{,}77 . 10^{15}$$

$$\int_{\bar{c}}^{c} \frac{dp_0}{c} = 2RT\ln\frac{c}{\bar{c}} + 4RTbc - \frac{2A}{D}\sqrt{\frac{2c}{DT}}$$

$$\ln\varphi = 2bc - \frac{A}{DRT}\sqrt{\frac{2c}{DT}} \qquad (8)$$

---

[1]) Diese Formel entspricht dem folgenden Ausdruck für das Virial der Abstoßungskräfte: $W'' = -6RTc.b$. Dasselbe gilt offenbar auch bei der van der Waalsschen Theorie der Gase.

[2]) O. Schärer, Phys. ZS. **25**, 145, 1924.

[3]) A. Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1086, 1924.

($\bar{c}$ ist die Konzentration, bei welcher der Einfluß der elektrischen Kräfte ganz verschwindet und unsere Lösung als eine ideale Lösung betrachtet werden kann).

Indem wir alle weiteren Rechnungen nur für wässerige Lösungen starker Elektrolyte bei der Temperatur $t = 25^0$ C ($D = 78{,}77$) ausführen, ergibt sich

$$\gamma b = 1151{,}30 \,.\, \lg_{10} \varphi + 410{,}83 \sqrt{2\gamma}, \tag{9}$$

wo γ die Zahl von Molen im Liter Lösung bedeutet.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen angeführt.

Die Werte für die Aktivitätskoeffizienten sind den Arbeiten von Hückel und Scatchard [1]) entnommen.

Wir haben immer $\gamma' = \gamma$ gesetzt (γ' die Zahl von Molen in 1000 g Wasser), da unsere Rechnung nur orientierende Werte liefern soll.

Tabelle 1. LiCl.

γ	$a \times 10^8$ cm
0,00990	4,12
0,0291	4,16
0,0996	3,19
0,2976	3,06
0,980	2,82
2,835	2,67

Tabelle 2. NaCl.

γ	$a \times 10^8$ cm
0,02	2,88
0,10	2,56
0,50	2,67
1,00	2,58
3,00	2,41
5,41	2,33

Tabelle 3. KCl.

γ'	$a \times 10^8$ cm
0,61	2,89
0,1	2,87
—	—
—	—
—	—
1,60	2,53

Wir sehen also, daß die Berechnung der Ionenradien nach unserer Methode Werte von der richtigen Größenordnung gibt, welche eine gute Konstanz für sehr verschiedene Konzentrationen (im Gebiet von $\gamma = 0{,}01$ bis $\gamma = 3$) zeigen. Das ausgesprochene Anwachsen der Größe a beim Übergang zu den Atomen mit niederen Ordnungszahlen läßt sich auf eine anwachsende Hydratation zurückführen, d. h. die Größe a ist für den Radius der wässerigen Hülle, welche sich offenbar um jedes Ion in der Lösung ausbildet, maßgebend. Diese Auffassung wird durch die auf anderen Gebieten liegenden Untersuchungen bestätigt [2]). Das Anwachsen der Ionenradien mit abnehmender Konzentration weist auf dasselbe hin.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut.

[1]) E. Hückel, Phys. ZS. **26**, 95, 1915; G. Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 648, 1925.

[2]) Siehe z. B. F. Hüttig und M. Keller, ZS. f. Elektrochem. **31**, 390, 1925.

Über lichtelektrische Leitung im Selen.

Von B. Gudden und R. Pohl in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1925.)

Die kennzeichnenden Erscheinungen des lichtelektrischen Primärstromes werden nunmehr auch für eine der Selenmodifikationen nachgewiesen. Im roten isolierenden Se setzt der lichtelektrische Strom mit einem endlichen Werte trägheitslos ein (§ 3). Der Einsatzwert ist der Lichtenergie proportional (Fig. 3). Die spektrale Verteilung der Lichtwirkung zeigt das charakteristische Maximum an der optischen Absorptionskante bei etwa 0,7 mμ (Fig. 5 u. 6). Durch Bestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem („erregenden") Licht wird das Absorptionspektrum nach längeren Wellen erweitert (Fig. 7). Der Ersatz der Elektronen (im elektrischen Felde „positiver Primärstromanteil") erfolgt durch thermische Bewegung größtenteils innerhalb einiger Sekunden (Fig. 8 u. 10). Außerdem durch Absorption solchen („langwelligen") Lichtes, dessen Absorption erst durch die „Erregung" hervorgerufen worden ist. In beiden Fällen führt der Ersatz der Elektronen zum ursprünglichen Absorptionsspektrum zurück. Der zeitliche Verlauf des lichtelektrischen Primärstromes und die Ausbildung eines stationären Zustandes gleicht weitgehend dem an verfärbtem NaCl bei erhöhter Temperatur beobachteten (Fig. 8 bis 11). Demnach scheint in der Tat der Leitungsmechanismus in beiden Kristallgruppen mit lichtelektrischer Leitung (Eigen- und Fremdfärbung) in wesentlichen Zügen übereinzustimmen. — § 6 berührt die weite Verbreitung der einen der beiden wesentlichen Grundlagen der Kristallphosphoreszenz. — § 7 nimmt zu den bisherigen Messungen an metallischem und technischem Selen Stellung und lehnt ihre lichtelektrische Deutung ab. Es wird an einigen Beispielen dargelegt, daß diese Beobachtungen durchweg komplizierte Sekundärstromerscheinungen betreffen.

§ 1. Nach den Angaben der Literatur[1]) soll das isolierende, rote, kristalline Selen nicht lichtelektrisch leiten. Lichtelektrische Leitung wird nur den metallischen Modifikationen zugeschrieben, die zwischen 90 und 220° entstehen. — Gegen diese Darstellung haben wir in zwiefacher Hinsicht Einwendungen zu machen:

1. Rotes Se hat einen hohen Brechungsindex ($n > 2$), und ein solcher ist nach unseren Erfahrungen stets mit lichtelektrischer Leitung verbunden[2]). In der Tat hatten gleich unsere ersten, orientierenden Versuche eine lichtelektrische Leitung des roten isolierenden Selens ergeben[3]). Quantitativ verwertbare Zahlen haben wir jedoch erst in den letzten Monaten erhalten, nachdem es hier Herrn Dr. Kyropulos gelungen war, für diese Versuche isolierende „rote" Selenkristalle bis zu

[1]) Eine sehr vollständige und nützliche Zusammenstellung bei Chr. Ries, Das Selen. Diessen vor München, J. C. Hubers Verlag, 1918.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, Phys. ZS. **22**, 529, 1921.

[3]) B. Gudden und R. Pohl, ebenda **23**, 417, 1922.

2 mm Kantenlänge herzustellen. Wir geben die Messungen in den § 3 bis 8.

2. Wir glauben, daß es sich bei allen lichtelektrischen Erscheinungen, die man bisher an metallischem Se beobachtet hat, um kohärerähnliche Vorgänge handelt: die beobachteten Ströme werden relaisartig ausgelöst, indem das Licht durch molekulare Umbildungen vorübergehend leitende Bahnen schließt. Es sind in unserer Bezeichnungsweise „Sekundärströme“. Wir halten es zwar nach Analogie für recht wahrscheinlich, daß der primäre, auslösende Vorgang auch im metallischen Selen in einer lichtelektrischen Elektronenabspaltung besteht, bei der im Grenzfall jedes absorbierte $h\nu$ ein Elektron beweglich machen kann. Wir haben aber in der Literatur keinen einzigen Versuch gefunden, der diesen Grundvorgang, kurz gesagt den „lichtelektrischen Primärstrom“, auch

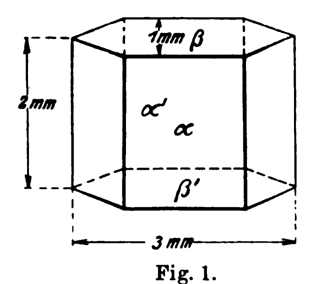


Fig. 1.

	Elektroden an Fläche	Lichteinfall auf Fläche
Lage *a*	$\alpha\alpha'$	β
Lage *b*	$\beta\beta'$	α

im metallischen Selen erkennen läßt. Auch halten wir die Aussicht, den vermuteten lichtelektrischen Primärstrom im metallischen Selen nachzuweisen, einstweilen für ziemlich gering. Das führen wir in § 8 näher aus.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Herstellung der Kristalle wird Herr Dr. Kyropulos selbst beschreiben. Es waren monokline Säulen, deren Maße für ein Exemplar in Fig 1 skizziert sind. Die Kristalle zeigten äußerlich ein tiefes Schwarzbraun von hohem, aber noch nicht metallischem Glanz. Zerdrückt lieferten sie ein hellrotes Pulver. Auf Papier gaben sie einen hellroten Strich. Ringsherum sorgfältig abgeblendet, erschienen sie im durchfallenden Licht tiefrot. In $^1/_2$ mm Dicke ließen sie Licht von $\lambda = 610$ mμ gerade noch wahrnehmbar hindurch. Für $\lambda > 740$ mμ war mit dem Auge starke Durchlässigkeit festzustellen. Eine Messung des Absorptionsspektrums war leider an keinem unserer 30 Kristalle ausführbar, da sie alle mehr oder minder porös waren. Die Hohlräume traten in der Durchsicht infolge des hohen Brechungsindex als dunkles, unregelmäßiges Maschenwerk hervor. Beim vorsichtigen Anschleifen der Kristalle waren die Löcher mit der Lupe leicht zu sehen. Die Kristalle

wurden alle ohne mechanische Bearbeitung untersucht. Sie waren so zerbrechlich, daß wir die Herstellung kisten- oder stabförmiger Stücke aufgaben. Wir beschränkten uns daher auf zwei durch die Kristallform vorgezeichnete Orientierungen, für die Feld- und Lichtrichtung aus der Skizze Fig. 1 ersichtlich sind. Als Elektroden wurden mit gleichem Erfolge Stanniolpolster, im Vakuum aufdestillierte Silberschichten und elektrolytgetränktes Fließpapier verwandt.

Der optische Teil der Versuchsanordnung bestand in einem sehr lichtstarken 3-Prismen-Spektrographen von Steinheil, einer überhitzten Wolframdrahtlampe und einem photographischen Sektorenverschluß mit pneumatischer Betätigung. Die auffallende Lichtenergie wurde mit einer Thermosäule gemessen.

Der elektrische Teil bestand aus einer Akkumulatorenbatterie, einem Einfadenelektrometer, einem Papierstreifenchronographen und einer Stoppuhr mit $^1/_{50}$-Sek.-Ablesung. Der Chronograph hatte zwei Schreibvorrichtungen. Die erste war eine Nadel zur genauen Festlegung der Elektrometerdurchgänge. Die zweite war ein Schreibstift, der, pneumatisch mit dem genannten Sektorenverschluß gekuppelt, die genauen Belichtungsdauern bestimmen ließ.

§ 3. Die Hauptkennzeichen des lichtelektrischen Primärstromes sind ein endlicher Einsatzwert und seine Proportionalität zur Lichtenergie. Eine Sättigung ist dagegen nur bei einheitlichen, fehlerfreien Kristallen zu erreichen.

Um den endlichen Einsatzwert nachzuweisen, benutzten wir unser altes Verfahren[1]): Wir bestimmten die fließenden Elektrizitätsmengen in ihrer Abhängigkeit von der Belichtungsdauer. Fig. 2 gibt das Ergebnis derartiger Meßreihen für drei verschieden stark absorbierte Wellenlängen. Man sieht in allen drei Fällen mit Sicherheit, daß die Kurven keineswegs tangential zur Abszisse einlaufen, sondern sogleich mit einer endlichen Neigung beginnen. Die Neigung der Kurven im Nullpunkt gibt den Einsatzwert des negativen Primärstromes. Der weitere für die drei Wellenlängen verschiedene Kurvenverlauf findet in § 6 seine Erklärung.

Die Proportionalität dieser Einsatzwerte zur Lichtintensität wird durch die Fig. 3 belegt. Man sieht, daß diese Proportionalität hier am isolierenden Selen genau so streng erfüllt ist wie etwa beim Diamanten[2]) oder dem durch Röntgenlicht verfärbten NaCl[3]).

---

[1]) Z. B. B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **6**, 248, 1921.
[2]) B. Gudden und R. Pohl, ebenda **17**, 331, 1923.
[3]) J. Bingel, ebenda **21**, 229, 1924, Fig. 7a.

Es war uns von vornherein klar, daß bei der Beschaffenheit der Kristalle ein Suchen nach Sättigung erfolglos bleiben mußte. Wir haben daher die Stromspannungskurve nur bis zu Spannungen von 400 Volt auf-

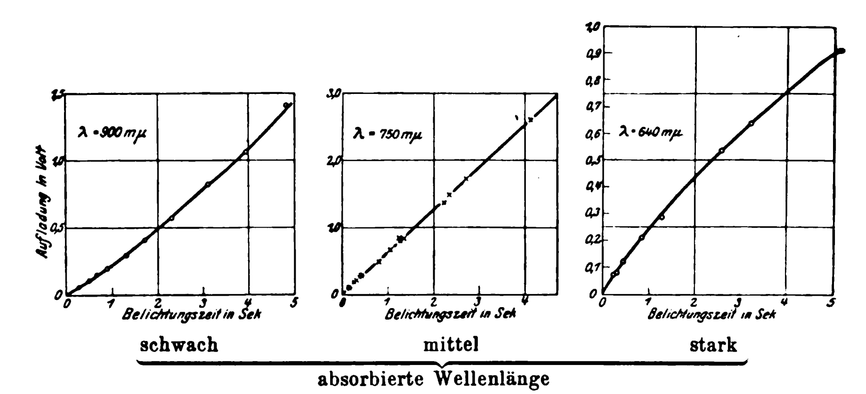


Fig. 2. Kristall Nr. 9, 260 Volt.

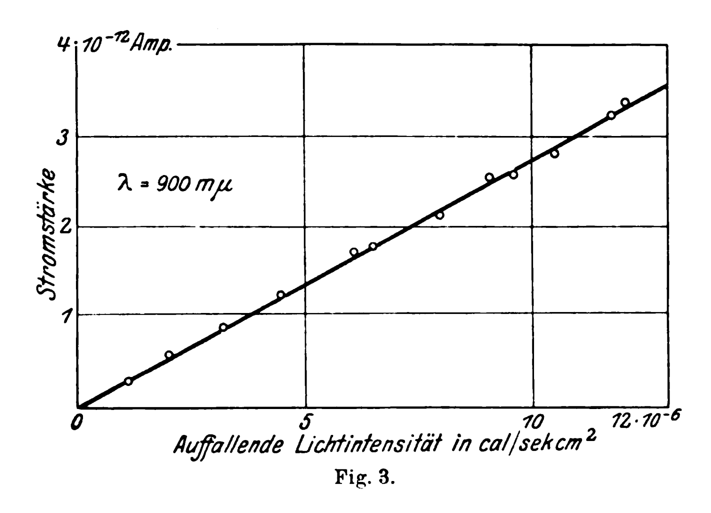


Fig. 3.

genommen. Fig. 4 zeigt den noch völlig linearen Verlauf. Hoffentlich gelingt gelegentlich die Gewinnung fehlerfreier Kristalle, um die Sättigungsspannung auch beim roten Se zu messen. Sie wäre wichtig, um den vermuteten Zusammenhang zwischen Sättigungsspannung und Brechungsindex zu prüfen.

§ 4. Die spektrale Verteilung. Nachdem der Nachweis des lichtelektrischen Primärstromes im Selen gelungen war, konnte die spektrale Verteilung untersucht werden. Warum Sekundärstrom dafür nicht

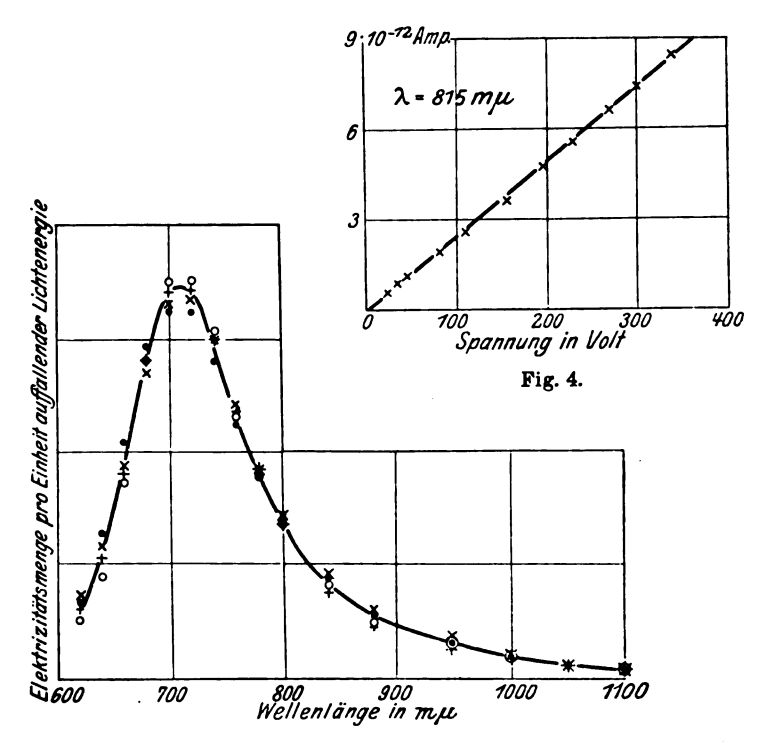
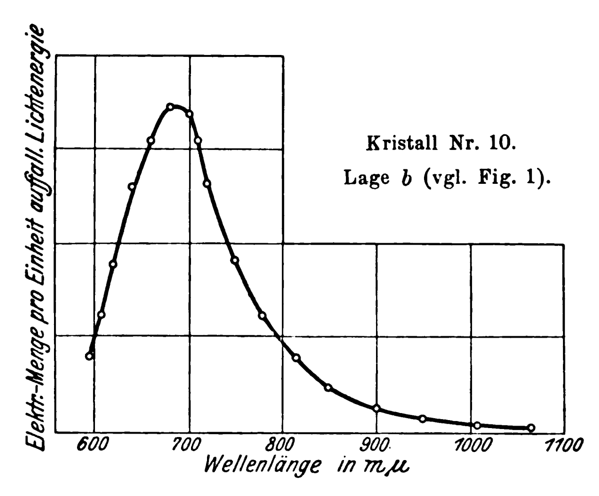


Fig. 4.

Fig. 5. Messungen an vier verschiedenen Kristallen in Lage *a* (vgl. Fig. 1).



Kristall Nr. 10.
Lage *b* (vgl. Fig. 1).

Fig. 6.

zu brauchen ist, haben wir früher an Zinnober als Beispiel ausgeführt[1]). Wir haben damals gezeigt, wie je nach den Versuchsbedingungen (Intensität und Richtung des Lichtes, Spannung usw.) ein oder sogar zwei Maxima in veränderlicher Lage und Höhe auftreten können, ohne daß ihnen eine physikalische Bedeutung zukommt[2]).

Die Fig. 5 und 6 bringen die Messungen in den beiden benutzten Orientierungen. Vor jeder Einzelmessung wurde der Ausgangszustand in üblicher Weise durch feldfreie Bestrahlung mit langwelligem Licht wiederhergestellt, vgl. § 6. Die verschiedenen Kristalle liefern bei gleicher Orientierung übereinstimmende Werte. Die kleinen Abweichungen sind Versuchsfehler, soweit sie nicht durch etwas verschiedene optische Dicken bedingt sind. Der Unterschied zwischen den beiden Orientierungen ist natürlich durch den starken Dichroismus[3]) der optisch zweiachsigen Kristalle bedingt.

Die Kurve der spektralen Verteilung gleicht in ihrem unsymmetrischen Verlauf völlig den entsprechenden an gut bekannten lichtelektrischen Leitern aus der Gruppe der Kristalle mit hohem Brechungsindex. Der langwellige Abfall kommt dadurch zustande, daß wachsende Bruchteile des auffallenden Lichtes ungenutzt durch den Kristall hindurchgehen, und gibt von etwa $\lambda = 740\,\mathrm{m}\mu$ an unmittelbar ein Bild der quantenhaften Lichtabsorption[4]).

Über die physikalische Ursache des kurzwelligen Abfalls ($\lambda < 700\,\mathrm{m}\mu$) können wir nach wie vor nur Vermutungen äußern. Doch geben diese Messungen an Selen ein weiteres Beispiel unserer Feststellung, daß dieser Abfall keineswegs erst dann eintritt, wenn das Licht schon in dünnster Schicht völlig absorbiert wird[5]). Bei $\lambda = 700\,\mathrm{m}\mu$ dringt das Licht noch sehr deutlich durch den Kristall hindurch, und die letzten Spuren sind noch bei $\lambda = 610\,\mathrm{m}\mu$ zu sehen.

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **18**, 199, 1923.

[2]) Das ist auch bei den zahlreichen Arbeiten zu beachten, in denen W. W. Coblentz und seine Mitarbeiter ein umfangreiches Material über die lichtelektrische Leitfähigkeit von Mineralien, insbesondere auch ihre hohen Werte bei der Temperatur der flüssigen Luft, beigebracht haben. Z. B.: Scientific Papers Bureau of Standards Nr. 338, 380, 398, 446, 451, 456, 462.

[3]) Dieser macht sich selbst in solchen Fällen bemerkbar, in denen vor Auffindung des Primärstromes mit verwickelten Sekundärstromerscheinungen gearbeitet wurde. Vgl. L. P. Sieg und F. C. Brown, Phys. Rev. **4**, 507, 1914 (metallisches Se), und H. Rose, ZS. f. Phys. **6**, 174, 1921 (Zinnober).

[4]) B. Gudden und R. Pohl. ZS. f. Phys. **17**, 331, 1923.

[5]) W. Heintze, ebenda **15**, 339, 1922, § 7.



Bei der Unmöglichkeit, mit dem unvollkommenen Kristallmaterial die optische Absorption zu messen, konnten wir die Messungen der Fig. 5 und 6 leider nicht auf absorbierte Lichtenergie umrechnen. Nach Analogie von Diamant und Zinkblende wäre für die Wellenlängen > etwa 740 mμ eine Gerade zu erwarten, deren rückwärtige Verlängerung durch den Wellenlängennullpunkt geht. Die absolute Ausbeute betrug nach rohem Überschlag etwa 1 Proz. des Quantenäquivalents. Diese Größenordnung entsprach der Erwartung angesichts der die Elektronenbewegung beeinträchtigenden Kristallfehler.

§ 5. Die spektrale Verteilung des „erregten“ Kristalles. Wir sind durch unsere Untersuchungen mehr und mehr zu der Auffassung

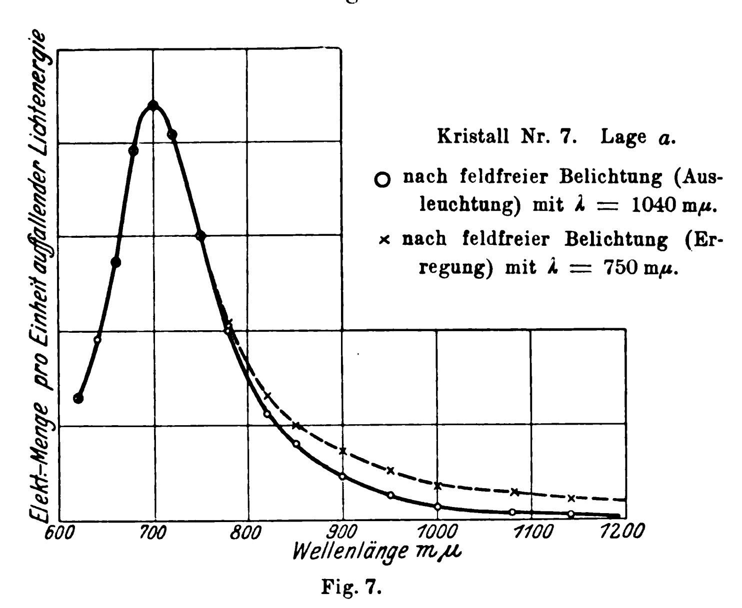


Fig. 7.

gelangt, daß innere lichtelektrische Wirkung allgemein das optische Absorptionsgebiet nach längeren Wellen zu verbreitert, also ähnlich wirkt wie Temperaturerhöhung. Kristalle in diesem Zustande haben wir als „erregt“, früher gelegentlich auch als „angeregt“ bezeichnet. Für beide Kristallgruppen mit lichtelektrischer Leitung liegen teils elektrische, teils optische Ausmessungen solcher Absorptionsspektra im erregten Zustande vor. Es spricht für die Allgemeingültigkeit unserer Auffassung, daß auch Selen diese Veränderung der optischen Absorption durch Bestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem oder „erregendem“ Lichte zeigt. Fig. 7 gibt die Messungen. Die Erregung erfolgte in diesem Falle zur

Vermeidung störender Polarisationen ohne elektrisches Feld. Es ist ja durch frühere Messungen erwiesen, daß die Änderung des optischen Absorptionsspektrums unabhängig davon ist, ob die Erregung im Felde oder feldfrei erfolgt. — Bei den Messungen am Selen wurde jeweils 1 Minute lang mit $\lambda = 700\,\mathrm{m}\mu$ erregt und die Messung nach einer weiteren Minute ausgeführt.

Diese Messungen am Selen klären ferner einen Punkt, der beim Diamanten, dem ersten von uns im „erregten" Zustand untersuchten Kristall, noch unerledigt geblieben war[1]). Sie zeigen, daß die Zunahme der lichtelektrischen Primärströme im Gebiete langer Wellen durch Erregung nicht mit einer Abnahme im Gebiete des Maximums einhergeht.

Hier scheint zunächst ein Widerspruch gegen den Befund Gyulais[2]) vorzuliegen. Dieser fand sowohl elektrisch wie optisch am verfärbten Steinsalz, daß die nach Erregung beobachtete Zunahme der Ströme bei langen Wellen von einer entsprechenden Abnahme der Ströme im Gebiet des Maximums begleitet ist. Dieser Widerspruch klärt sich aber dahin auf, daß die beiden spektralen Verteilungen trotz ihrer augenfälligen Ähnlichkeit gar nicht miteinander verglichen werden dürfen. Vergleichbar sind nur die langwelligen Teile. In ihnen geht der Gang der lichtelektrischen Ströme parallel mit dem Gang der Lichtabsorption. Aber nur bei den Kristallen der zweiten Kristallgruppe (z. B. verfärbtem NaCl) ist auch der übrige Teil der spektralen Verteilung (also Maximum und kurzwelliger Abfall) völlig durch den Gang seiner selektiven Fremdabsorption bestimmt[3]). Bei den Kristallen der ersten Gruppe, also denen mit hohem Brechungsindex, nehmen dagegen die lichtelektrischen Ströme ab, obwohl die optische Eigenabsorption beim Fortschreiten zu kürzeren Wellenlängen in immer rascherem Ausmaße wächst.

Im Falle der Fremdfärbung bleibt die Gesamtabsorption der Zentren bei der Erregung weitgehend ungeändert, im Falle der Eigenfärbung wird sie durch Erregung vergrößert. Dabei verstehen wir hier, wie stets, unter „Zentrum" den Sitz einer quantenhaften und überdies elektronenabspaltenden Lichtabsorption. „Zentren" sind in unserer Auffassung stets Atome oder Moleküle, die in irgend einer Weise in ihrer Umgebung ausgezeichnet und nur in geringer Konzentration vorhanden sind. Fehlt die Auszeichnung einzelner Individuen, so kommt die aufgenommene Energie nicht in $h\nu$ Beträgen einzelnen Elektronen zugute.

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924.
[2]) Z. Gyulai, ebenda **33**, 251, 1925.
[3]) Z. Gyulai, ebenda **31**, 296, 1925.

§ 6. Nach unseren früheren Arbeiten verharrt ein Kristall nur eine begrenzte Zeit im Zustande der Erregung. Die Wärmebewegung stellt im Laufe der Zeit den ursprünglichen Zustand wieder her. Die Abklingungszeiten der Erregung schwanken von Kristall zu Kristall um Größenordnungen. Die längsten Zeiten haben wir bisher am Diamant bei Zimmertemperatur (Wochen), die kürzesten am Zinnober (Sekunden) gefunden. Bestrahlung mit Wellenlängen, für die die Absorption erst durch die Erregung geschaffen wird (von uns meist kürzend „langwellige Bestrahlung" genannt), beschleunigt die Rückkehr in den unerregten Ausgangszustand. Den Mechanismus dieses Vorganges glauben wir für die Kristalle der ersten Gruppe zu kennen[1]), für die der zweiten macht uns der experimentell unzweifelhafte Tatbestand noch immer ernste Schwierigkeiten der Deutung.

Erfolgt diese Wiederherstellung des unerregten Zustandes im elektrischen Felde, so beobachtet man eine Elektrizitätsbewegung gleicher Richtung und Größenordnung wie bei der vorausgegangenen Erregung im elektrischen Felde. Die Abklingung liefert in unserer Bezeichnungsweise den positiven Primärstromanteil zu dem in der Erregung fließenden negativen[2]).

Beim verfärbten NaCl[3]) haben wir diese Verhältnisse elektrisch verfolgt. Wir geben hier in Fig. 8 und 10 entsprechende Messungen an Selen von Zimmertemperatur. Fig. 8 bezieht sich auf eine schwach absorbierte Wellenlänge ($\lambda = 900\,m\mu$), Fig. 10 auf eine stark absorbierte ($\lambda = 640\,m\mu$). In letzterem Falle haben wir es also mit hoher Dichte des absorbierten Lichtes zu tun. — Wir deuten die Befunde folgendermaßen: In beiden Kurven ist das Stück bc der Einsatzwert des trägheitslosen, negativen Primärstromes bei der Erregung. Dann sinkt der negative Primärstrom trotz konstanter Beleuchtung ab, weil sich eine Polarisation (im Sinne örtlicher innerer Gegenfelder!) ausbildet. Das geschieht rascher bei der höheren Lichtdichte der Fig. 10, als der kleineren der Fig. 8. Die gestrichelten Kurvenstücke cf sollen das andeuten. Die zu den Flächen cef gehörenden Elektrizitätsmengen rühren vom positiven Primärstrom her, der sich infolge der Wärmebewegung bereits während der Erregung entwickelt. Möglicherweise kommen auch Elektronen hinzu, die vorübergehend an Hindernissen hängen geblieben waren.

---

1) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924, § 4.
2) B. Gudden und R. Pohl, ebenda **21**, 1, 1924.
3) B. Gudden und R. Pohl, ebenda **31**, 651, 1925.

Bei Schluß der erregenden Belichtung springt der Strom in den beiden Fig. 8 und 10 um den Betrag *ef* herunter. Dieser stellt in unserer Auffassung den negativen Primärstrom dar, wie er noch in dem durch Polarisation verminderten Felde fließt. In Fig. 8 ist *ef* noch 60 Proz. von *bc*, in Fig. 10 ist *ef* nur noch 25 Proz. von *bc*. Dann

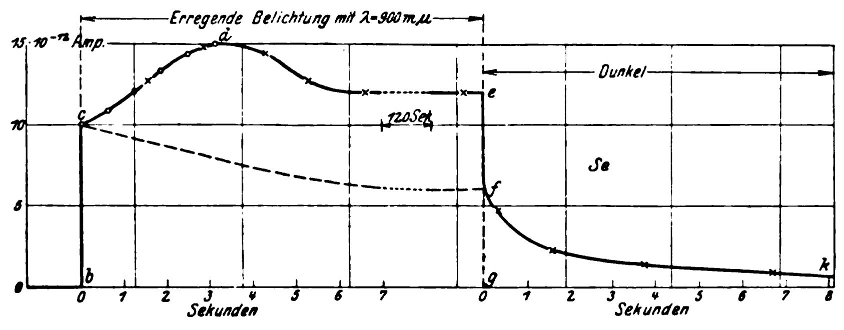


Fig. 8. Kleine Lichtintensität. Kristall Nr. 9. Lage *a*.

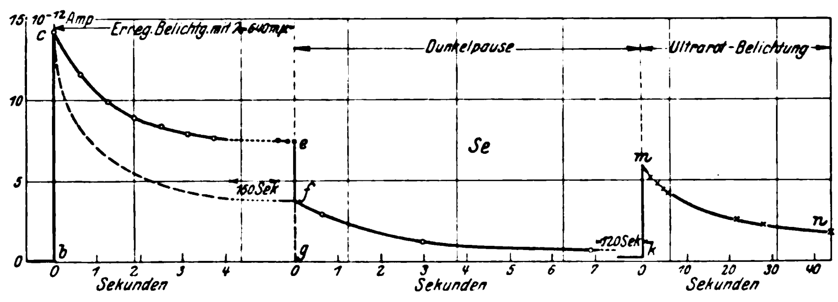


Fig. 10. Große Lichtintensität. Kristall Nr. 9. Lage *a*.

sinkt der Strom von *f* aus während der Verdunkelung allmählich auf Null herunter, anfangs rasch, später langsamer. Diesen Strom deuten wir als die Fortsetzung des thermisch ausgelösten positiven Primärstromes. Seine Abklingungszeit stellt das rote Selen hinsichtlich der Haltbarkeit des erregten Zustandes in die Nähe der Zinkblende bei Zimmertemperatur.

Läßt man nach längerer Dunkelpause (120 Sek., in Fig. 10) ultrarotes Licht [1040 mμ [1])] auf den Se-Kristall fallen, so steigt der positive Strom noch einmal mit einer steilen Zacke an, die in Fig. 10 mit *kmn*

[1]) Eine Wellenlänge von etwa 1200 mμ wäre besser gewesen, bei etwa 1040 mμ ist nach Fig. 7 noch eine merkliche Erregung vorhanden. Wir haben sie der Übersichtlichkeit halber in der Fig. 10 gleich abgezogen. Vgl. dazu Fig. 1 und 3 unserer Arbeit ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925, oder Fig. 9 dieser Arbeit.

bezeichnet ist. Je höher die Intensität des ultraroten Lichtes, desto spitzer die Zacke und desto steiler der Abfall, der hier auf Erschöpfung des Bestandes erregter Zentren, nicht etwa auf Polarisation beruht.

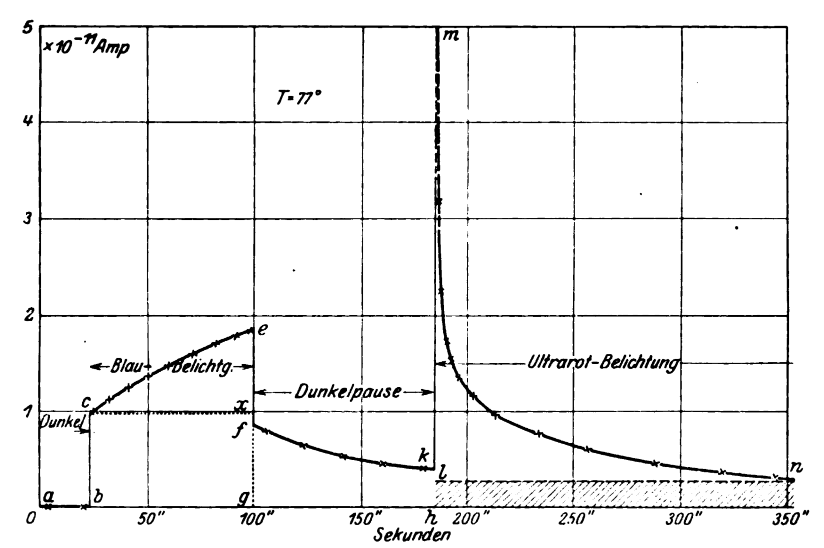


Fig. 9. Kleine Lichtintensität.

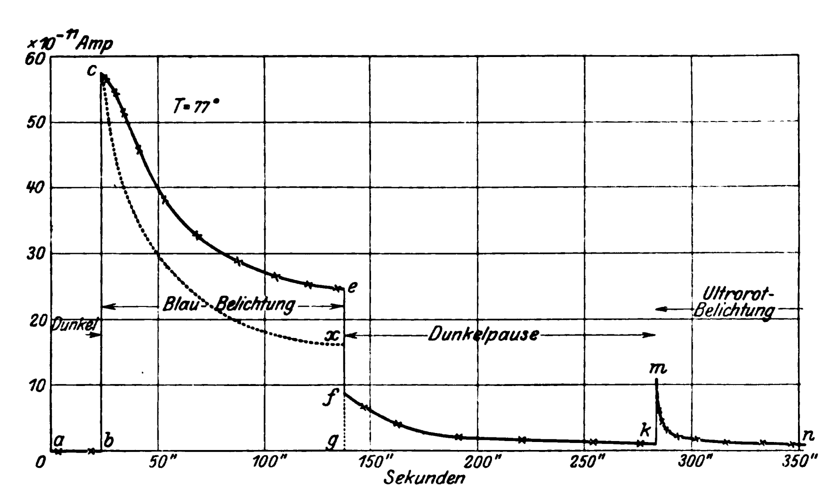


Fig. 11. Große Lichtintensität.

Unser Beispiel bezieht sich auf einen Fall geringer Ultrarotintensität (Monochromator), da kein Filter zur Hand war, das den geeigneten Wellenlängenbereich bequem mit großer Intensität auszusondern erlaubte.

Der ganze zeitliche Verlauf des lichtelektrischen Primärstromes zeigt eine sehr bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem, was wir früher am verfärbten NaCl beobachtet haben. Wir drucken hier zum Vergleich die Fig. 3 und 4 unserer älteren Arbeit noch einmal als Fig. 9 und 11 dieser Arbeit ab. Beide Figuren beziehen sich auf NaCl bei 77°. Bei dieser Temperatur zeigt das Verhalten des NaCl und des Selens weitgehende Übereinstimmung. Während also das Verhalten des Diamanten eine Parallele im Steinsalz bei Zimmertemperatur findet, haben wir im Selen eine solche Parallele zum Steinsalz bei höherer Temperatur. Wir halten diese Übereinstimmung des zeitlichen Stromverlaufes bei den Kristallen der ersten Gruppe (Eigenfärbung) und der zweiten Gruppe (Fremdfärbung) in diesem Falle für weit mehr als nur formaler Natur. Wir glauben, daß der Leitungsmechanismus der beiden Primärstromanteile in beiden Gruppen in der Hauptsache wesensgleich ist.

§ 7. Zu den Grundlagen der Kristallphosphoreszenz. Wir haben seinerzeit beim NaCl und der Erörterung der hier wieder abgedruckten Fig. 9 und 11 noch einmal den von uns[1]) gefundenen sehr engen Zusammenhang von lichtelektrischer Leitung und Phosphoreszenz behandelt, den Lenard und seine Schüler zuvor so nachdrücklich bestritten hatten[2]). — Abspaltung und Aufspeicherung von Elektronen sowie ihr Ersatz durch Wärmebewegung oder langwelliges Licht, das in dem durch die Erregung erweiterten Absorptionsspektrum absorbiert wird, ist eine der beiden Grundlagen der Kristallphosphoreszenz. NaCl gehörte zu den lichtelektrisch leitenden Kristallen mit Fremdabsorption unser heutiges Beispiel, Selen, gehört ebenso wie Diamant zu denen mit Eigenabsorption.

Man sieht wieder, wie weitverbreitet die Grundlage der Kristallphosphoreszenz ist und wie sie bei ganz verschiedenen Lichtabsorptionstypen auftreten kann. Die Lichtemission beim Einrücken der Ersatzelektronen ist demgegenüber ein Sonderfall, dessen Vorbedingungen viel seltener erfüllt und noch im einzelnen aufzuklären sind. Es ist möglich, daß bei den bekannten Sulfidphosphoren beide Typen der Lichtabsorption gemeinsam auftreten. Der u-Prozeß (Lenards Bezeichnungsweise) gehört

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. 3, 98, 1920; 4, 206, 1921, § 5.

[2]) Noch 1918 betont Herr Lenard (Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore, III. Teil, Heidelberger Akademie, Seite 80), daß die lichtelektrische Leitfähigkeit „unabhängig vom Erregungszustand des Phosphors ist" und fügt dem in der Anmerkung Nr. 327 noch ausdrücklich hinzu, daß von seinen Schülern Oeder und Schmidt „gar keine Abhängigkeit vom Erregungszustande gefunden wurde".



in unserer Auffassung zu der im Selen, Diamant und reinem ZnS vorliegenden Lichtabsorption im Grundmaterial. Die *d*-Maxima können dadurch entstehen, daß verschiedene eingesprengte Sulfide des Cu usw. ihrerseits der Fig. 5 entsprechende Verteilungskurven ergeben, die sich der des Grundmaterials überlagern. Möglichenfalls entsprechen die *d*-Maxima aber auch der selektiven Fremdabsorption im verfärbten NaCl. Das bleibt noch experimentell zu klären. Auf diese und andere Einzelheiten, insbesondere in dem durch Erregung erweiterten Absorptionsspektrum der Sulfidphosphore, werden wir zurückkommen.

§ 8. Zu den Versuchen an metallischem Selen und technischen Selenzellen. Es liegen verschiedene Arbeiten vor, die die Erscheinungen am metallischen Selen lichtelektrisch nach Analogie eines ionisierten Gases zu behandeln suchen[1]). Man spricht von Wiedervereinigungsverlusten, sucht die Trägheit auf endliche Wanderungsgeschwindigkeit zurückzuführen usw. Wir haben bei diesen Arbeiten nie verstanden, daß die Autoren keinen Anstoß an der Größe der beobachteten Ströme genommen haben. Die beobachteten Elektrizitätsmengen übertreffen um Größenordnungen diejenigen, die lichtelektrisch vom absorbierten Lichte frei gemacht werden können. Es ist dabei gleichgültig, ob man sich an die im Oberflächenphotoeffekt beobachteten Zahlen hält, oder an die Höchstwerte, die nach dem Quantenäquivalenzsatz erreichbar sind. Formal kann man natürlich annehmen, daß jedes Elektron eine hinreichende Anzahl Sekundärelektronen erzeugt, doch fehlt für solche Annahme jeder experimentelle Anhalt. Wir halten es demgegenüber für sicher, daß beim metallischen Selen praktisch nur Sekundärströme zur Beobachtung gelangen. Man beobachtet also nicht die durch Licht frei gemachten Elektronen (Primärstrom), sondern sekundäre Vorgänge. Man kann diese formal als Herabsetzung des Widerstandes deuten. Es könnte sich dabei sowohl um die Verschiebung eines Gleichgewichtes zwischen zwei verschieden gut leitenden Modifikationen handeln, wie das die alte photochemische Theorie annnimmt, oder es könnte eine Herabsetzung des spezifischen Widerstandes durch Gitterauflockerung vorliegen, wie sie für Ionengitter bekannt ist[2]). Wir neigen am meisten der Auffassung zu, daß sich der Widerstand der Leitungsbahnen dadurch vermindert, daß Grenzflächen, wie sie selbst in makroskopisch einheitlichen

---

[1]) Zum Beispiel N. H. Hesehus, Phys. ZS. **7**, 163, 1906; A. H. Pfund, ebenda **10**, 340, 1909; L. Amaduzzi, Bologna Akad. v. 16. Jan. 1910; P. J. Nicholson, Phys. ZS. **14**, 1213, 1913.

[2]) G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **10**, 80, 84, 1922.

Kristallen in großer Zahl vorkommen, kohärerartig durch die lichtelektrische Wirkung überbrückt werden. Wie dem auch sei, auf jeden Fall möchten wir an einigen herausgegriffenen Beispielen zeigen, wie die an metallischem Selen ausgeführten Messungen durchweg typisch mit d e n Erscheinungen übereinstimmen, die wir mit Sekundärströmen in anderen lichtelektrischen Leitern finden.

1. Beim Se ist der Stromzuwachs im Licht (bzw. Leitfähigkeitszunahme) der Lichtintensität nicht proportional. Man beobachtet allgemein erst steil, später langsam steigende Kurven. Nach manchen Autoren[1]) soll der Strom ungefähr der Quadratwurzel der Lichtintensität proportional sein, andere[2]) benutzen Exponenten zwischen 0,3 und 1,0, die von der Wellenlänge abhängen sollen, usw. Die Fig. 12 gibt ein von Ries an Se gemessenes Beispiel[3]). Zum Vergleich setzen wir daneben in Fig. 13 eigene Messungen mit Sekundärströmen an phosphoreszierendem Zinksulfid und an gepulverten Zinnoberkristallen. In beiden Fällen befand sich das Pulver in einem Kammkondensator, die Ströme wurden mit einem Zeigeramperemeter gemessen.

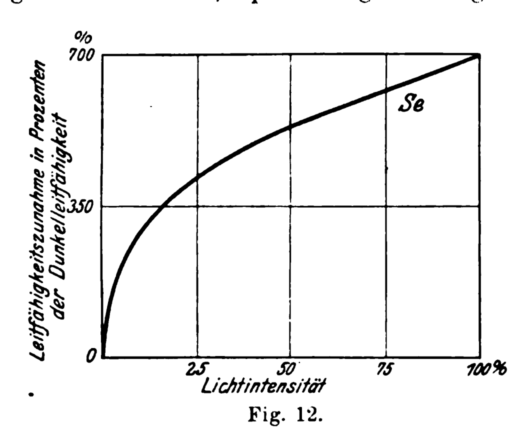


Fig. 12.

2. Beim Selen zeigt der Lichtstrom das bekannte träge An- und Abklingen, das weitgehend von der Herstellungsweise des Präparates, von Lichtintensität und Wellenlänge abhängt. Die Fig. 14a zeigt eine an Se ausgeführte Messung[4]). Zum Vergleich setzen wir darunter in Fig. 14b Messungen mit Sekundärströmen an phosphoreszierendem Zinksulfid (Cu γ) und verweisen weiter auf eine früher veröffentlichte Messung an Greenockit [Cd γ] [5]).

---

[1]) Zum Beispiel Earl of Rosse, Phil. Mag. **47**, 161, 1874; W. v. Siemens, Ann. Phys. und Chem. **156**, 334, 1875; D. S. Elliott, Phys. Rev. **5**, 53, 1915; P. J. Nicholson, l. c.

[2]) Zum Beispiel A. H. Pfund, Phys. ZS. **13**, 507, 1912.

[3]) J. C. Ries, l. c. Fig. 68.

[4]) J. C. Ries, l. c. Fig. 122.

[5]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 361, 1920, Fig. 8.

3. Beim Se wird die Anklingungsgeschwindigkeit durch insensive Vorbestrahlung stark vergrößert[1]. Das gleiche haben wir früher für die Sekundärströme in CdS und ZnS gezeigt[2].

4. Beim Se hängt die beobachtete spektrale Verteilung in sehr unübersichtlicher Weise von den Versuchsbedingungen ab[3]. Je nach Herstellungsweise, Lichtintensität, Belichtungsdauer, benutzter Spannung usw. zeigen die Kurven große Verschiedenheiten. Meist findet sich zwischen 0,6 und 0,8 mμ ein ausgesprochenes Maximum. Durch Änderung der Versuchsbedingungen kann es sich verschieben oder bis zum Verschwinden verflachen, in anderen Fällen spalten. Daneben können Maxima im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums auftreten. Das gleiche haben wir bei Sekundärströmen in verschiedenen lichtelektrischen Leitern beobachtet. Wir verweisen auf unsere alten Messungen an Zinksulfidphosphoren[4] und eine eingehende Darlegung dieser Verhältnisse am Zinnober[5]. Hier möchten wir nur ergänzend belegen, daß, wie bei den Beobachtungen an Se, verschieden lange Belichtungsdauern bei Sekundärströmen zu ganz verschiedenen spektralen Verteilungen führen. Fig. 15 zeigt, daß bei schwach

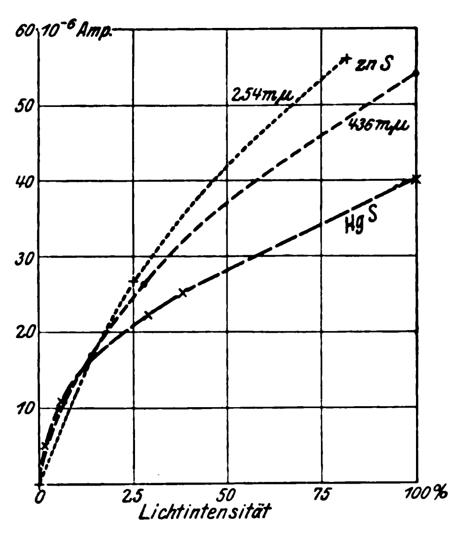


Fig. 13.

...... } Zinksulfid-Phosphor (ZnSCu γ). Die
– – – – } Wellenlänge 436 mμ wird schwach, 254 mμ stark absorbiert. Die mit 254 mμ gemessene Kurve ist mit der gleichen Lichtintensität aufgenommen, hier jedoch in zehnfachem Ordinatenmaßstab eingezeichnet.

— — — Zinnoberpulver in weißem Lichte.

[1]) B. Glatzel, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 778, 1911, Fig. 2; P. J. Nicholson, l. c.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 181, Fig. 2; 361, Fig. 9, 1920.

[3]) Zum Beispiel A. H. Pfund, l. c.; F. C. Brown und L. P. Sieg, Phys. Rev. **2**, 487, 1913; **4**, 507, 1914; **5**, 65, 1915; E. O. Dietrich, Phys. Rev. **4**, 467, 1914; W. E. Tisdale, Phys. Rev. **12**, 325, 1918; V. P. Barton, Phys. Rev. **23**, 337, 1924, Fig. 3; W. de Regno Nuovo Cim. (6) **8**, Oktoberheft 1914.

[4]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 181, 1920, Fig. 4; **5**, 176, 1921, Fig. 4.

[5]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **18**, 199, 1923, Fig. 2 u. 3.

absorbierten Wellen die Anklingung für kleine Lichtintensitäten, ganz wie beim Se, sehr langsam erfolgt, bei hohen Lichtintensitäten schnell. Diese Abhängigkeit ist bei stark absorbierten Wellen viel geringer. Das

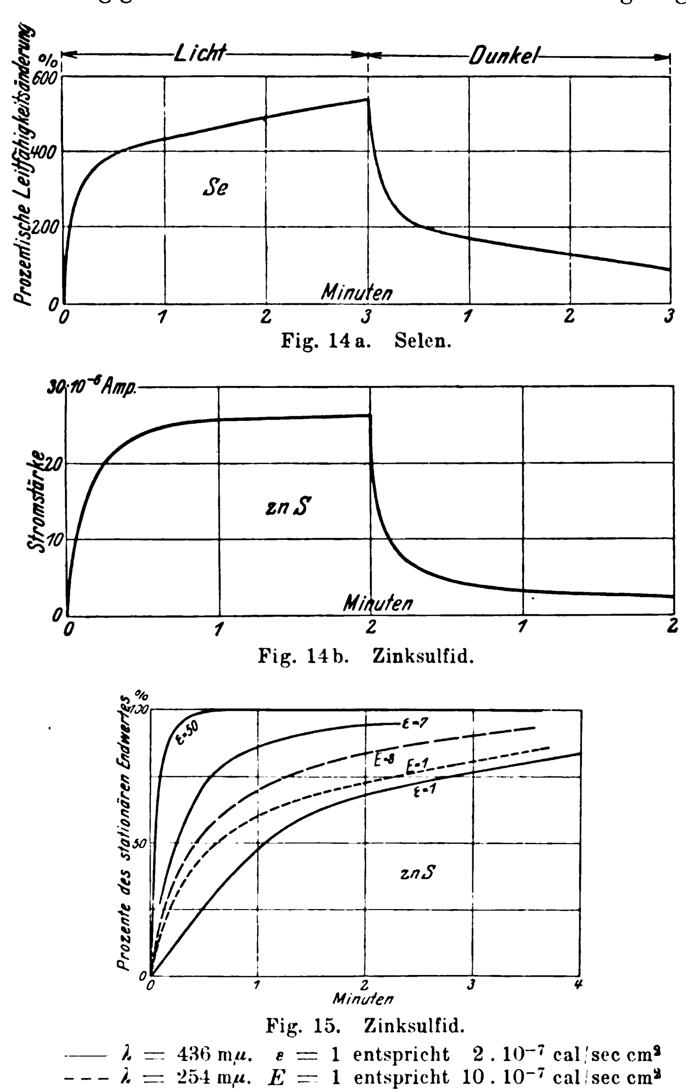


Fig. 14a. Selen.

Fig. 14b. Zinksulfid.

Fig. 15. Zinksulfid.

—— $\lambda = 436\ m\mu$. $\varepsilon = 1$ entspricht $2 \cdot 10^{-7}$ cal/sec cm²
– – – $\lambda = 254\ m\mu$. $E = 1$ entspricht $10 \cdot 10^{-7}$ cal/sec cm²

heißt, die Wirksamkeit der einzelnen Wellenlängen wird ganz verschieden gefunden, je nach der benutzten Lichtintensität und -dauer.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen. In ähnlicher Weise glauben wir viele weitere Angaben der Selenliteratur wenigstens qualitativ

zu übersehen. Eine quantitative Behandlung erscheint einstweilen verfrüht. Wir halten auch die weitere Anhäufung von Beobachtungen über Sekundärströme in Selen und anderen lichtelektrischen Leitern für nicht sehr fruchtbar. Zunächst müssen die Vorbedingungen dadurch geschaffen werden, daß unsere Kenntnis lichtelektrischer Primärströme in einheitlichen Kristallen auch auf stationäre Zustände ausgedehnt wird. Worauf wir im Augenblick Wert legen, ist die Feststellung: Es handelt sich bei allen Messungen an metallischem Se, vor allem aber den technischen Zellen, keineswegs um lichtelektrische, sondern um Leitungsprobleme, und zwar genauer gesagt um Leitungsprobleme in inhomogenen Medien, bei denen Grenzflächeneffekte, im Sinne einer Kohärerwirkung, wesentlich beteiligt sind. Man beobachtet nicht die Bewegung vom Licht abgespaltener Elektronen — den vielen darauf gegründeten Überlegungen und Rechnungen fehlt jede Unterlage —, sondern nur verwickelte Folgeerscheinungen dieses Primärstromes.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft danken wir sehr für die Förderung dieser Arbeit.

Göttingen, Erstes Physik. Inst. d. Univers., Okt. 1925.

Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis des Wirkungsquerschnitts angeregter Atome.

Von **Wilhelm Schütz** in Tübingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1925.)

Es wird der experimentelle Nachweis erbracht, daß in der Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes im Magnetfeld trotz einer Stoßzeit, die größer als die Lebensdauer der Hg-Atome im $2\,p_2$-Zustand ist, bei Anregung der mittleren π-Komponente die äußeren σ-Komponenten enthalten sind. Das Intensitätsverhältnis der π-Komponente zu der Summe der σ-Komponenten ist abhängig von der Dampfdichte des Hg-Dampfes, dagegen unabhängig von der Größe der Zeemanaufspaltung. Um die Erscheinung auf ein Zusammenwirken mit benachbarten unangeregten Atomen zurückführen zu können, ist die Einführung eines Faktors erforderlich, der die gaskinetische Stoßzahl vergrößert (Größenordnung 50—100). Dieser Faktor wird als Empfindlichkeitsfaktor definiert und seine Bedeutung für eine Reihe bekannter Erfahrungstatsachen diskutiert.

Einführung.

Seitdem die Theorie von Klein und Rosseland[1]) das Interesse auf Stöße zweiter Art gerichtet hat, hat sich diese Theorie in Arbeiten von J. Franck und seinen Schülern als außerordentlich fruchtbar erwiesen zum Verständnis älterer Experimentalergebnisse, sowie anregend zur Prüfüng einer Reihe sehr interessanter Folgerungen[2]). In diesen Arbeiten wird lediglich die Wirkung der Stöße zweiter Art von angeregten Atomen auf fremde Gasatome untersucht, ohne daß es bisher möglich war, die einzelnen Phasen des Vorgangs: neben dem Verlust an Aktivität des einen Stoßpartners (gemessen etwa an der Abnahme der Resonanzhelligkeit) die Wirkung auf den passiven Stoßpartner quantitativ zu verfolgen. Bei der Einwirkung fremder Gasatome ist die Art der Einwirkung kaum sichergestellt, neben Umwandlung von Quantenenergie in Translationsenergie dürfte zumindest bei den „stark auslöschenden" Gasen eine chemische oder physikalisch-chemische Wirkung[3]) nicht auszuschalten sein. Im Falle der „sensibilisierten Fluoreszenz" macht die Verteilung der Energie auf mehrere Spektrallinien der Messung große Schwierigkeiten, und eine etwaige Berechnung aus der Ausbeute bei der Dissoziation von H_2-Molekülen würde unkontrollierbare Faktoren enthalten.

---

[1]) Klein und Rosseland, ZS. f. Phys. 4, 46, 1921.

[2]) Alles Nähere bei J. Franck, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften.

[3]) Die z. B. bei dem Zusatz von O_2-freiem H_2 zu Na beobachtet wurde (Versuche noch nicht veröffentlicht).



Günstiger in dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse, wenn man die Wirkung der Stöße zweiter Art auf Atome der gleichen Sorte untersucht und die Emission der durch Stoß angeregten Atome im Vergleich mit der ursprünglichen Intensität mißt. Hierzu bedarf es einer Methode, welche eine Unterscheidung, gewissermaßen eine Markierung des primär angeregten und der sekundär — durch Stoß zweiter Art — angeregten strahlenden Atome gleicher Sorte gestattet. Über eine solche Methode soll im folgenden berichtet werden.

Das Experiment.

Bestrahlt man Hg-Dampf, der sich im Magnetfeld befindet, mit Licht, das parallel zur Feldrichtung schwingt ($\mathfrak{E} \,|\, \mathfrak{H}$) oder besser dessen spektrale Breite gleich oder kleiner ist als der Breite der Absorptionslinie des Hg-Dampfes bei der Versuchstemperatur entspricht, und sind außerdem beide Breiten klein gegen die Zeemanaufspaltung, so wird nur die mittlere Zeemankomponente (π) angeregt. Dementspechend sollte man erwarten, daß diese π-Komponente allein in der Resonanzemission auftritt. Im Gegensatz hierzu liefert das Experiment außer der π-Komponente die äußeren σ-Komponenten mit einer Intensität, die vom Dampfdruck des Hg-Dampfes abhängt, dagegen merklich unabhängig ist von der Stärke des Magnetfeldes, d. h. von der Größe der Aufspaltung in einem Bereich von etwa 2000 bis 20000 Gauß. Man beobachtet eine Depolarisation, welche in einer Aufteilung der primären Energie auf die drei Zeemankomponenten besteht!

Nehmen wir das Ergebnis der Beobachtungen voraus, so zeigt sich bei einem Hg-Dampfdruck von $1 \,.\, 10^{-3}$ mm Hg (18^0 C) ein Intensitätsverhältnis $\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{1}{20}$, bei $2 \,.\, 10^{-4}$ mm Hg (0^0 C) $\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} \sim \frac{1}{100}$. Führt man diese Depolarisation auf Störungen durch Zusammenstöße während der Lebensdauer angeregter Hg-Atome (Hg $2\,p_2$) zurück, so steht dieser Befund im Gegensatz zu der Erwartung, die sich auf das Verhältnis von Stoßzeit und Lebensdauer stützt. Wir gehen auf eine Rechnung von Stern und Volmer[1]) zurück, die zur Bestimmung der Lebensdauer von angeregten Jodmolekülen aus der Abklingungszeit der Fluoreszenz diente. Betrachtet man N Atome, so sei $N k_a$ die Zahl der pro Sekunde in den angeregten Zustand durch Einstrahlung gelangenden Atome. Befinden sich alsdann im stationären Zustand n_0 Atome im angeregten Zustand, so verlieren pro Sekunde durch Ausstrahlung $n_0 \,.\, k_s$ Atome ihre Energie.

[1]) Stern und Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

Nehmen wir nun einen zweiten Fall, wo außerdem Zusammenstöße stattfinden, dann möge die Zahl der Atome im angeregten Zustand n sein, alsdann zerfallen $n_0 k_s + n k_z$ Atome. Nach Stern und Volmer gilt alsdann, wenn $N k_a$ unabhängig vom Dampfdruck ist,

$$N k_a = n_0 . k_s = n (k_s + k_z).$$

Die Faktoren k_s und k_z sind durch Lebensdauer τ und Stoßzeit T gegeben, und zwar ist $k_s = \frac{1}{\tau}$ und $k_z = \frac{1}{T}$.

Machen wir die Annahme, daß jeder Zusammenstoß, dessen Energie größer ist, als der Termdifferenz der π- und σ-Komponenten entspricht, dazu führt, ein unangeregtes Atom in ein angeregtes im Zustand $2 p_2 \pm \frac{1}{2} m$ zu verwandeln, so werden wir $n k_z$ mit der Zahl der Atome identifizieren, die in die Zustände $2 p_2 + \frac{1}{2} m$ und $2 p_2 - \frac{1}{2} m$ durch Stoß geraten und als σ-Komponenten ausstrahlen. Die Gesamtzahl der emittierenden Atome (sowohl π- als auch σ) beträgt $n (k_s + k_z)$. Damit ergibt sich das beobachtbare Intensitätsverhältnis:

$$\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{k_z}{k_z + k_s} = \frac{\tau}{T\left(1 + \frac{\tau}{T}\right)}. \qquad (1)$$

Diese Formel gilt, solange $\frac{\tau}{T} \leqq 1$; für größere Werte dieses Verhältnisses wird die Formel falsch, da man sich alsdann Gleichgewichtszuständen zwischen den Atomen nähert.

Auf Grund der Untersuchung des Abklingens der Hg-Kanalstrahlenintensität[1]) sowie des Zeemaneffekts in schwächsten Magnetfeldern[2]), scheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Lebensdauer des Hg-Atoms im $2 p_2$-Zustand $\tau = 1 . 10^{-7}$ sec beträgt und wir werden mit diesem Werte rechnen. Die Stoßzeit T berechnen wir in bekannter Weise aus der Zahl der Zusammenstöße Z eines Moleküls pro Sekunde, die mit einer Energie $> e$ erfolgen.

$$Z = 4\sqrt{\pi} . n . \sigma^2 . \sqrt{\frac{N . k T}{M}} \cdot \left(\frac{e}{k T} + 1\right) \cdot e^{-\frac{e}{k T}}. \qquad (2)$$

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **73**, 483, 1924. $\tau = 1{,}02 . 10^{-7}$ sec.

[2]) Breit, Phil. Mag. **47**, 832, 1924; Eldridge, Phys. Rev. **23**, 772, 1924; Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924. W. Gerlach und W. Schütz, Phys. ZS. **26**, 39, 1925. $\tau \sim 10^{-7}$ sec.



Für die hier in Betracht kommenden Termdifferenzen ($h \Delta \nu$), die mit e zu identifizieren sind, ist der Faktor $\left(\frac{e}{kT}+1\right)e^{-\frac{e}{kT}}$ gleich 1 zu setzen[1]), so daß die einfache Form gilt:

$$Z = 4\sqrt{\pi}\, n\,.\,\sigma^2\,.\,\sqrt{\frac{N\,.\,k\,T}{M}} = 4{,}44\,.\,10^{22}\,.\,\sigma^2\,.\,p\,\sqrt{\frac{1}{T}}\,. \qquad (3)$$

n = Zahl der als Stoßpartner verfügbaren Atome pro cm³, $N = 6{,}06\,.\,10^{23}$, $k = 1{,}37\,.\,10^{16}$, $M = 200$, p = Druck des Gases in mm Hg, σ ist gleich der Summe der Radien des stoßenden (σ'') und des gestoßenen (σ') Atoms. Hg 1 S: $\sigma' = 1{,}75\,.\,10^{-8}$ cm, Hg $2\,p_3$: $\sigma'' = 5{,}9\,.\,10^{-8}$ cm.

Der Wert für σ'' ist einigermaßen unsicher, er wurde aus einer Arbeit von Stuart[2]) übernommen und dürfte wohl der Größenordnung nach richtig sein.

Aus diesen Werten berechnet sich die Stoßzeit $T = \frac{1}{Z}$ zu

$T = 3{,}1\,.\,10^{-4}$ sec bei 0° C $\qquad$ $T = 6{,}6\,.\,10^{-5}$ sec bei 18° C

und das Verhältnis von Lebensdauer zur Stoßzeit:

$$\frac{\tau}{T} = \frac{1}{3100}\,(0^0) \qquad \frac{\tau}{T} = \frac{1}{660}\,(18^0\,\mathrm{C})\,.$$

Diese Verhältnisse bestimmen das zu erwartende Intensitätsverhältnis nach der Formel (1).

$$\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{1}{3100}\,(0^0) \qquad \frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{1}{660}\,(18^0)\,.$$

Demgegenüber stehen die beobachteten Intensitätsverhältnisse

$$\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} \sim \frac{1}{100}\,(0^0) \qquad \frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{1}{20}\,(18^0).$$

Will man die Rechnung in Einklang bringen mit dem Experiment, so ist man zu der Annahme gezwungen, daß die Stoßzeit T wesentlich kleiner ist, als gaskinetisch zu erwarten war. Die gaskinetische Stoßzahl ist zu multiplizieren mit einem Faktor ε, der die Empfindlichkeit des stoßbaren Atoms gegenüber der im Elementarprozeß zur Verfügung stehenden Energie zum Ausdruck bringt. Die Vorstellung von der Empfindlichkeit des stoßbaren Hg-Atoms wird nahegelegt, wenn man, wie unten (S. 273) näher ausgeführt, berücksichtigt, daß artfremden Atomen gegenüber der Faktor ε dem Werte 1 gleich oder fast gleich sein muß. Die

---

[1]) Vgl. unten S. 267.

[2]) Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

Größe des Faktors berechnen wir aus berechnetem Intensitätsverhältnis und dem bei 18° beobachteten zu $\frac{660}{20} = 33$. Demnach wäre bei 0° ein Intensitätsverhältnis $\frac{1}{94}$ zu erwarten in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment, welches für $\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} \sim \frac{1}{100}$ ergibt.

Der in dieser Weise bestimmte Faktor bezieht sich auf solche Stöße, die das gestoßene Atom in die Zustände $2p_2 \pm \frac{1}{2}m$ bringen. Die Wahrscheinlichkeit, daß das beim Zusammenstoß die Energie aufnehmende Atom in den gleichen Zustand $2p_2$ gebracht wird, ist mindestens ebenso groß, wie jeder der Übergänge nach den Termen $2p_2 \pm \frac{1}{2}m$. Da dieser Übergang im Experiment nicht mitgemessen wird, muß der berechnete Faktor mit 2[1]) multipliziert werden, um eine untere Grenze für den Faktor ε zu erhalten; dieser erhält somit den Wert 66 für Stöße zweiter Art von Hg-Atomen mit Atomen gleicher Sorte.

Versuchsanordnung.

Um reine Resonanzstrahlung von bekannter Linienbreite zu haben, mußte mit sekundärer Resonanz gearbeitet werden. Dies bereitet keine Schwierigkeit mehr, seit es geglückt ist, Resonanzstrahlung solcher Intensität zu erhalten, daß alle Justierungen optisch mit Fluoreszenzschirm ausgeführt werden können.

(Fig. 1). *RP* ist die primäre Resonanzlampe. Die 2537 Strahlung wird mit der Quarzlinse *L* im sekundären Resonanzgefäß *RS* abgebildet. *RS* (Fig. 2) war ein kleines Hohlgefäß aus Vierkantmessing von $10 \times 10\,\text{mm}^2$ mit einem Ansatz, an welchen die Pumpleitung mit Hahn und das Hg-Gefäß angekittet waren. Letzterer Ansatz war so geführt, daß er zur Variation des Hg-Dampfdrucks gekühlt werden konnte. Die primäre Resonanzstrahlung (*PR*) trat in ein aufgekittetes Fenster aus geschmolzenem Quarz ein, die sekundäre Resonanzstrahlung (*SR*) aus einem gleichen Fenster aus. Die Fenster waren so gekittet, daß keine absorbierende Hg-Schicht zwischen *PS* und *RS* lag. Das Gefäß *RS* befand sich zwischen den Polen eines starken Elektromagnets *M* im homogenen Teile des Feldes und lag frei auf einer Messingleiste von

[1]) Es ließe sich auch vielleicht der Faktor $\frac{3}{2}$ rechtfertigen, wenn man in diesem Falle des Nichtgleichgewichts gleiche Wahrscheinlichkeit für Übergänge durch Stoß nach $2p_2$ und $2p_2 + \frac{1}{2}m$ und $2p_2 - \frac{1}{2}$ annimmt, obwohl im Gleichgewicht der Zustand $2p_2$ doppelt so wahrscheinlich ist, als jeder der Zustände $2p_2 \pm \frac{1}{2}m$.



11 mm Breite, welche den Druck der Polschuhe bei Erregung des Feldes von *RS* abhielt.

Die sekundäre Resonanz wird senkrecht zum Felde und senkrecht zur Richtung der primären Strahlung photographiert, und zwar mittels einer kleinen improvisierten Quarzkamera *Q* mit dem Öffnungsverhältnis

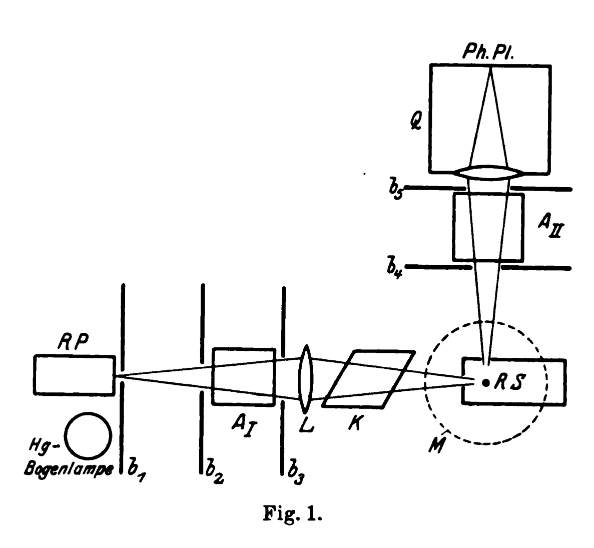


Fig. 1.

1 : 4). Der Strahlengang war durch rußgeschwärzte Blenden (b_i) definiert, welche das Streulicht anderer Wellenlänge von *RS* und *Q* fernhielten. In den primären und sekundären Strahlengang konnten durch Drehmuffen im feldfreien Raume eingesetzt werden je ein Absorptionsgefäß *A* I und *A* II von 100 mm Länge und 32 mm innerem Durchmesser mit aufgekitteten Platten aus geschmolzenem Quarz. Diese Absorptionsgefäße waren aus Messing bzw. Glas und wurden nach sehr gutem Evakuieren mit einem Tropfen Hg als Inhalt abgeschmolzen; der Hg-Dampfdruck entsprach bei allen Versuchen dem Sättigungsdruck von 18° C. Für die Versuche

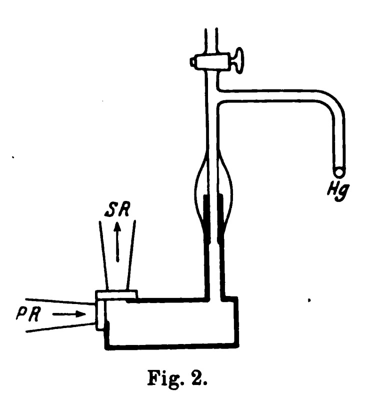


Fig. 2.

mit polarisiertem Licht konnte ein großer Kalkspat *K* eingesetzt werden. Die Versuchstemperatur war, wenn nicht besonders vermerkt, Zimmertemperatur von 18 bis 19° C.

Versuche.

I. Versuche mit unpolarisiertem Licht (ohne K in Fig. 1).

Es wurden hintereinander — die Reihenfolge ist an sich gleichgültig — sechs Aufnahmen gemacht:

A. Aufnahmen ohne Feld:

1. Sekundäre Resonanz ohne A I, ohne A II[1]).
2. „ „ mit A I, „ A II.
3. „ „ ohne A I, mit A II.

B. Aufnahmen mit Feld.

4. Sekundäre Resonanz ohne A I, ohne A II.
5. „ „ mit A I, „ A II.
6. „ „ ohne A I, mit A II.

Hierbei ergab sich:

Aufnahme 1. Schwärzung durch den vollen Betrag der sekundären Resonanz ohne Feld.
„ 2. Keine Schwärzung[2]).
„ 3. Keine Schwärzung,

d. h. sowohl die primäre, als auch die sekundäre Resonanz wurden in den Absorptionsröhren völlig absorbiert.

Die entsprechenden Aufnahmen mit Feld ergaben:

Aufnahme 4. Starke Schwärzung wie Aufnahme 1, jedoch entsprechend der Zeemanaufspaltung und Polarisation mit verminderter Intensität.
„ 5. Keine Schwärzung.
„ 6. Merkliche Schwärzung.

II. Versuche mit polarisiertem Licht (mit Kalkspat K in Fig. 1).

$\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$.

Ohne Feld:		Mit Feld:	
Aufnahme 1	wie oben.	Aufnahme 4	Keine Schwärzung.
„ 2		„ 5	
„ 3		„ 6	

$\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$.

Ohne Feld:		Mit Feld:		
Aufnahme 1	wie oben.	Aufnahme 4	wie oben	(J)
„ 2		„ 5		0
„ 3		„ 6		(J')

[1]) Die durch Reflexion an den Quarzplatten auftretenden Verluste bei Versuchen mit den Absorptionsgefäßen, wurden durch Einschalten von gleich weiten Papphülsen, die mit Quarzplatten verschlossen waren, bei Versuchen ohne A I oder A II ausgeglichen.

[2]) Durch Ausdehnung der Belichtungszeit bei diesen Versuchen zeigte sich, daß falsches Licht zu allerhöchstens 1 Proz. vorhanden war. (Dasselbe gilt für Aufnahme 5.)

und zwar für eine Dampfdichte in RS von

$$1 \,.\, 10^{-3}\,\text{mm Hg}\ (18^0)\ \frac{J'}{J} = \frac{1}{20},$$

$$2 \,.\, 10^{-4}\,\text{mm Hg}\ \ (0^0)\ \frac{J'}{J} \sim \frac{1}{100}.$$

Der in Aufnahme 5 enthaltene Versuch beweist, daß die Schwärzung in Aufnahme 6 durch eine Emission anderer Frequenz zustande kommt, die durch das Magnetfeld in der Sekundärlampe veranlaßt wird. Dies ist der grundlegende Kontrollversuch.

Die Aufnahmen 4, 5 und 6 wurden in Feldern von etwa 2000, 9000 und 18000 Gauß ausgeführt, ohne irgend eine merkliche systematische Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $\frac{J'}{J}$ von der Feldstärke.

Nun wurde die Strahlung der sekundären Lampe im Magnetfeld, welche die Schwärzung der Aufnahme 6 ergab, mit Hilfe eines zweiten Kalkspats zwischen RS und $A\,\text{II}$ (Fig. 1) auf ihren Polarisationszustand untersucht, und es zeigte sich, daß sie senkrecht zur Kraftlinienrichtung polarisiert war.

Hieraus folgt, daß mit der Frequenzänderung im Magnetfeld eine Änderung der Polarisationsrichtung verbunden ist.

Die Intensität J', die die Schwärzung der Aufnahme 6 bewirkt hat, stammt also von σ Komponenten der Zeemanaufspaltung: $J\sigma$, die entsprechende der Aufnahmen 4: J ist somit $J\pi + J\sigma$, denn ohne $A\,\text{II}$ wird die gesamte Resonanzemission des Hg-Dampfes im Magnetfeld photographiert, während mit $A\,\text{II}$ nur die Emission der σ Komponenten die Platte erreicht. Der Versuch mit Kalkspat im sekundären Strahlengang beweist, daß die Schwärzung in Aufnahme 6 nicht durch eine magnetische Verschiebung der Mittelkomponente zustande kommt. Daß die σ Komponenten nicht primär mit angeregt wurden, zeigt außer dem Versuch 5 noch der Versuch mit Kalkspat im primären Strahlengang (letzterer Versuch allerdings wegen des Einflusses der Depolarisation nicht eindeutig).

Aus allem ergibt sich die oben gegebene Deutung des Versuchsergebnisses. Schließlich zeigt folgender Überschlag, daß auch die merkliche Unabhängigkeit des Effekts von der Feldstärke in Übereinstimmung mit der Erwartung ist. Obwohl die Aufspaltung in jedem Falle wesentlich größer ist als die Dopplerbreite, ist die Energiedifferenz der Zeemanterme



im Vergleich mit der mittleren kinetischen Energie der Temperaturbewegung der Atome so klein, daß die Stoßzahl in jedem Falle gleich ist.

Dopplerbreite bei 300⁰ abs. . . .	$\delta =$	$1{,}1 \,.\, 10^{-3}$ Å.-E. bzw.
		$1{,}3 \,.\, 10^{-3}$ Å.-E. nach Malinowski
Aufspaltung bei 1000 Gauß . . .	$\alpha =$	$4{,}5 \,.\, 10^{-3}$ Å.-E.
Kinetische Energie bei 300⁰ abs.		$3{,}7 \,.\, 10^{10}$ erg.
$h \Delta \nu$ Termdifferenz bei 1000 Gauß		$0{,}8 \,.\, 10^{7}$ erg.

$$\frac{h \Delta \nu}{k T} = 2{,}3 \,.\, 10^{-4}$$

Das beobachtete Intensitätsverhältnis $\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma}$ wird berechnet aus den Zeiten, die notwendig waren, gleiche Schwärzungen in Aufnahme 4 und 6 bei gleichzeitiger Entwicklung und gleichem Plattenmaterial hervorzurufen. Aus dieser Art der Bestimmung ergibt sich, daß der Wert von $\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma}$ mit gleicher Genauigkeit angebbar ist, mit der das Bunsensche Schwärzungsgesetz das Schwarzschildsche annähert und mit der die Schwärzungen als gleich erkannt werden konnten, das sind etwa $\pm$ 10 Proz. unter den Versuchsumständen. Der oben definierte Empfindlichkeitsfaktor ist berechnet unter Zugrundelegung der gaskinetischen Stoßzahl und wird wesentlich mitbestimmt durch die Wahl des Radius für Hg-Atome im $2 p_3$-Zustand; außerdem steckt die Unsicherheit des Wertes für die Lebensdauer darin. Der Wert dieses Faktors ist also wesentlich unsicherer und läßt sich daher nur der Größenordnung nach festlegen.

Es sei bemerkt, daß mehrmals die ganze Anordnung umgebaut wurde (Strahlengang, Linsen usw.) und daß etwa 100 photographische Aufnahmen gemacht wurden, den Effekt sicherzustellen und das Intensitätsverhältnis abzuleiten. Die Aufnahmen werden auf Hauff Extra-Rapidplatten gemacht mit Belichtungszeiten zwischen 1′ und 30′. Die Entwicklung erfolgte mit Glycinentwickler in 5′.

Folgerungen.

Aus den beschriebenen Versuchen wurde der oben näher ausgeführte Schluß auf die Empfindlichkeit normaler Hg-Atome gegen „Stöße“ angeregter Hg-Atome gezogen. Es fragt sich nunmehr, welche Folgerungen aus diesem Ergebnis zu ziehen sind, wobei es ohne weiteres gestattet sein wird, auf andere Dämpfe in Resonanz zu verallgemeinern.

a) Depolarisation der Resonanzstrahlung durch Dampfdruckerhöhung im magnetfeldfreien Raume. Von verschiedener Seite ist bereits auf die Möglichkeit hingewiesen worden, die Depolari-

sation der Resonanzstrahlung durch zugesetzte Gase auf eine Stoßwirkung zurückzuführen. In der Annahme, daß jeder Zusammenstoß während der Lebensdauer zu einer depolarisierten Emission bzw. zu einem quantitativen Austausch der Quantenenergie unter Verlust der Polarisationsrichtung führt, läßt sich aus dem Grade der Depolarisation und der Stoßzeit ein Schluß ziehen auf die Lebensdauer der Atome im angeregten Zustand. Die auf diese Weise berechneten Werte lassen sich nach Einführung von Ausbeutezahlen im Anschluß an Franck einigermaßen mit anderen Bestimmungen dieser Größe in Übereinstimmung bringen (vgl. den nächsten Abschnitt 6). Nun läßt sich aber auch, wie Wood für Hg und Dunoyer für Na gezeigt haben, eine Depolarisation durch Erhöhung der Dampfdichte des resonierenden Dampfes erreichen, und zwar genügen bereits geringe Änderungen (gering im Vergleich mit dem Druck fremder Gase, die die Depolarisation bewirken). Eine Dampfdruckerhöhung von 10^{-4} mm Hg auf 10^{-3} mm bei Hg, bewirkt nach Wood[1]) bereits eine merkliche Depolarisation, während für den gleichen Effekt etwa 1 mm H_2 oder Luft notwendig ist. Bei diesen geringen Dampfdrucken ist natürlich die Stoßzeit so groß im Vergleich mit der mutmaßlichen Lebensdauer, daß dieses Verhalten nicht zu verstehen ist. Wir werden nunmehr, auf das Ergebnis unserer Versuche gestützt, mit einer um den Faktor $\varepsilon = 66$ verkleinerten Stoßzeit rechnen dürfen und kommen in die richtige Größenordnung der Lebensdauer. Umgekehrt läßt sich unter Annahme der Lebensdauer $\tau = 1 \cdot 10^{-7}$ sec und der Stoßzeit T/ε die zu erwartende Polarisation des Resonanzlichts berechnen, und zwar ergibt sich für Hg-Dampf von 0^0 C ein Polarisationsgrad $\frac{J\pi - J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{64}{66} = 97$ Proz. Damit kommt man in die gleiche Größenordnung mit dem im Experiment qualitativ festgestellten Polarisationsgrad von 90 Proz. Für die Differenz ließe sich noch sekundäre Resonanz und ein nicht paralleler Strahlengang verantwortlich machen[2]). Diese Behandlung der Depolarisation in Verbindung mit vorstehend beschriebenen Versuchen, ist übrigens ein experimentelles Analogon zu jüngst veröffentlichten theoretischen Überlegungen von Heisenberg[3]), die Polari-

[1]) Wood, Phil. Mag. **44**, 1107, 1922.

[2]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **3**, 4, 1925, haben eine Berechnung des Einflusses eines nicht parallelen Strahlengangs inzwischen veröffentlicht. Diesem Einfluß dürfte wohl wesentlich die Tatsache zuzuschreiben sein, daß Wood selbst bei — 50^0 C. nur einen Polarisationsgrad von 90 Proz. bei der Hg-Resonanzstrahlung findet. (Anm. b. d. Korr.)

[3]) Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

sation der Resonanzstrahlung außerhalb eines Magnetfeldes zurückführen auf eine solche, die in einem Magnetfeld parallel zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes zu erwarten wäre.

b) Auslöschung und Depolarisation der Resonanzstrahlung durch Fremdgase. Wenn man sich die Vorstellung von der Empfindlichkeit der Atome gegen Störungen zu eigen macht, ist das Resultat von Stuart[1]) über die geringe Ausbeute bei Stößen zweiter Art mit Edelgasatomen durchaus plausibel, da die Edelgase die Quantenenergie nur in Form von kinetischer Energie übernehmen können. Ein angeregtes Hg-Atom vermag sehr oft an ein Edelgasatom zu stoßen, ohne daß ein Stoß zweiter Art eintritt, da die Quantenenergie in kinetische Energie überführt und damit die Resonanz auslöscht. Von der Tatsache, daß sehr oft Stöße stattfinden, setzt uns die Depolarisation bei Edelgaszusatz in Kenntnis. Wood[2]) hat gefunden, daß Edelgase die Polarisation von Hg-Resonanzstrahlung bei 1 mm Druck bereits erheblich schwächen und bei etwa 5 mm schon zum Verschwinden bringen (leider sind diese Angaben nur qualitativ). Nimmt man an, daß jeder wirksame Zusammenstoß zu einer depolarisierten Emission führt, so berechnen sich nach diesen Angaben, wenn man weiterhin annimmt, daß bei Gleichheit von Stoßzeit und Lebensdauer die Depolarisation vollständig geworden ist, während die Intensität halbiert ist, in der von Franck und seinen Schülern eingeführten Weise folgende Ausbeutezahlen:

Polarisation 0 bei	Stoßzeit	Ausbeute	Ausbeute, berechnet aus dem Halbwertsdruck der Auslöschung (Stuart)
6 mm He	$3 \cdot 10^{-9}$ sec	3 Proz.	0,03 Proz.
5 mm A	$13 \cdot 10^{-9}$	13 „	0,2 „
10 mm H_2	$1 \cdot 10^{-9}$	1 „	70 „
10 mm Luft	$1 \cdot 10^{-9}$	1 „	∼ 70 ? „

Der Vergleich der berechneten Ausbeutezahlen ist sehr lehrreich. Die Depolarisation ist ein sehr wichtiges Maß für die Zahl der Zusammenstöße, die zwischen angeregten Atomen und Gasatomen wirksam sind und es scheint uns sehr charakteristisch, daß die daraus berechneten Ausbeutezahlen in sehr viel engeren Grenzen schwanken, als die aus der Auslöschung berechneten. Ohne weiteres Versuchsmaterial über das Verhalten der Edelgasatome beim Stoß scheint es dagegen nicht möglich, die aus Auslöschung und Depolarisation gewonnenen Ausbeutezahlen mit-

[1]) Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.
[2]) Wood, Phil. Mag. **44**, 1007, 1922.

einander in Beziehung setzen zu können und die Diskrepanz aufzuklären mit der zu erwartenden 100 proz. Ausbeute bei Depolarisation. Die aus der Auslöschung durch „stark auslöschende Gase“ berechneten Ausbeutezahlen könnten unseres Erachtens verfälscht sein durch chemische oder physikalisch-chemische Reaktionen im Dampfraum mit Hg, ohne Stöße zweiter Art, wie sie zur Dissoziation von H_2-Molekülen notwendig sind. Gerade die Bemerkung Stuarts über das verschiedene Verhalten von N_2 Hg (Stuart) und Na (Mankopf) gegenüber, dürfte eine Stütze unserer Vermutung sein.

Die angegebene Untersuchungsmethode scheint die Möglichkeit zu bieten, auch die Wirkung der fremden Gasatome näher zu analysieren, und ich werde mir erlauben, demnächst darüber zu berichten. Die Umständlichkeit und Unsicherheit des photographischen Verfahrens veranlaßten mich, weitere Versuche damit aufzugeben und mit einer anderen Methode zu beginnen, die schneller zuverlässiges Zahlenmaterial liefern wird.

c) Das Verhalten der Na-Resonanzstrahlung bei Einzelerregung durch D_1 oder D_2. Wood[1]) hat ähnliche Versuche wie der Verfasser mit dem natürlichen Dublett der D-Linien des Natriumdampfes angestellt und die bemerkenswerte Tatsache gefunden, daß bei niederen Dampfdrucken des Na nur die angeregte Linie des Dubletts emittiert wird, während durch Zusatz von 0,25 mm H_2 die zweite Linie mit herauskommt. Später fand man[2]), daß derselbe Effekt durch Erhöhung der Dampfdichte des Na allein (nach sorgfältiger Reinigung des Na nach Dunoyer) von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ mm[3]) zu erreichen ist. Hier besteht wiederum die gleiche Schwierigkeit, wenn man die Stoßzeiten mit der mutmaßlichen Lebensdauer vergleicht; durch Einführung eines Empfindlichkeitsfaktors, der etwa 50 betragen dürfte, wird das Verhalten verständlich. Der Faktor für Na liegt in der gleichen Größenordnung wie der für Hg[4]).

d) Das Verhältnis der Satelliten der He-Resonanzlinie. Prof. Gerlach machte mich darauf aufmerksam, daß die folgende von F. Paschen gemachte Beobachtung in gleicher Weise zu deuten ist. Die Resonanzstrahlung des angeregten Heliums enthält den Satelliten der Resonanzlinie 1 μ im normalen Intensitätsverhältnis zur Hauptlinie, ob-

---

[1]) Wood und Dunoyer, Phil. Mag. **27**, 1018, 1914.

[2]) Wood und Mohler, ebenda **37**, 456, 1919.

[3]) Absoluter Wert unsicher; extrapoliert aus Ladenburg-Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

[4]) Gerlach und Schütz, Phys. ZS. **26**, 33, 1925.

wohl er bedeutend schwächer absorbiert wird. Trotz der erheblichen Konzentration würde in normaler Weise während der Lebensdauer der durch Strahlung angeregten metastabilen Atome kein Stoß stattfinden, der das Ausgangsniveau des Satelliten schafft. Zur quantitativen Durchrechnung eignet sich das Beispiel jedoch nicht.

e) Die Versuche von Wood und Ellet (Polarisation der Resonanzstrahlung im Magnetfeld). Die außerordentlich interessanten Untersuchungsergebnisse von Wood und Ellet über die Polarisation der Resonanzstrahlung im Magnetfeld, haben bekanntlich in sehr einleuchtender Weise ihre Erklärung in den Zeemaneffekten gefunden. In quantitativer Hinsicht bestehen allerdings noch einige Schönheitsfehler, die nach Woods eigenen Angaben bei Na sicher zum Teil auf Verunreinigung durch H_2 zurückzuführen sind, und er kündigt bessere Werte an. Sowohl bei Hg als auch bei Na werden solche Versuchstemperaturen gewählt, daß die entsprechenden Sättigungsdrucke der Substanzen genügend klein waren, um jede Stoßwirkung auszuschließen, selbst in dem durch Einführung des Faktors ε erweiterten Sinne. Dagegen dürfte sekundäre Resonanz im Strahlenweg eine wesentliche Rolle spielen, nicht nur durch ihren allgemeinen depolarisierenden Einfluß auf die im Raum beobachtete Strahlung isotroper Oszillatoren (Hg-Dampf im Magnetfeld 0), sondern auch durch Anregung primär nicht angeregter Niveaus im schwachen Magnetfeld. Die Dopplerbreite ist bei diesen Versuchen wesentlich größer als die Zeemanaufspaltung, sodaß durch Strahlung mit geänderter Polarisationsrichtung (sekundäre Resonanz) unangeregte Niveaus erreicht werden können. Hierzu bedarf es in diesem Falle keines Stoßes, der kinetische Energie mit Quantenenergie überträgt, wie in der von uns untersuchten Erscheinung, wo die Dopplerbreite wesentlich kleiner als die Aufspaltung war. Hierin liegt ein grundsätzlicher Unterschied und unsere Versuche können nichts über den Anteil der sekundären Resonanz aussagen.

f) Dispersions- und Absorptionserscheinungen zeigen bekanntermaßen ebenfalls eine sehr viel stärkere Beeinflussung durch geringe Dampfdruckerhöhungen als durch Gaszusätze. Wir[1]) beobachteten gelegentlich einer Untersuchung der Drehung der Polarisationsebene in schwächsten Feldern (Voigtsche Drehung) die gleiche Beeinflussung durch Dampfdruckerhöhung von $1 \cdot 10^{-2}$ auf $7 \cdot 10^{-2}$ mm, wie durch

[1]) Gerlach und Schütz, Naturwissensch. 11, 637, 1923, und Frankf. Diss. Über weitere Versuche in dieser Richtung wird berichtet werden.



Zusatz von 3 mm H_2 zu Na-Dampf von $1 . 10^{-2}$. Der Zusammenhang ist durch die Lorentzsche Theorie der Stoßdämpfung gegeben und die Erscheinung erklärt sich, wenn man den Faktor ε berücksichtigt.

g) Verhältnis von Empfindlichkeitsfaktor und optischer Stoßzahl. Durch die Untersuchungen von Füchtbauer[1]) und seiner Mitarbeiter, die die Druckverbreiterung von Absorptionslinien zum Gegenstand haben, wurde die optische Stoßzahl in die Literatur eingeführt. Füchtbauer arbeitet bei hohen Gasdrucken von mehreren Atmosphären, infolgedessen erleiden die wenigen angeregten Hg-Atome während ihrer Lebensdauer eine außerordentlich große Zahl von Störungen; es sind somit keine normalen Hg-Atome mehr, die sich am Absorptionsvorgang beteiligen, sondern solche, deren Stabilität (Übergangswahrscheinlichkeit) in den starken Molekularfeldern der stoßenden Atome verändert ist. Die Variation der Gasdrucke von 1 auf 50 Atm. spielt alsdann nur noch eine geringe Rolle.

$$\text{Stoßzeit bei } 300^0 \text{ abs.} \begin{cases} 1 \text{ Atm. } N_2 = 4 . 10^{-11} \text{ sec} \\ 50 \text{ Atm. } N_2 = 8 . 10^{-13} \text{ sec} \end{cases}$$

$$\frac{\text{Stoßzeit}}{\text{Lebensdauer}} \begin{cases} \dfrac{T}{\tau} = 4 . 10^{-4}\,! \quad \text{bei 1 Atm.} \\ \dfrac{T}{\tau} = 8 . 10^{-6}\,! \quad \text{bei 50 Atm.} \end{cases}$$

Demgegenüber ist der hier eingeführte Faktor ε für das Verhalten normaler resonanzfähiger Hg-Atome charakteristisch.

Zum Schluß eine Bemerkung über den Empfindlichkeitsfaktor angeregter Hg-Atome artfremden Atomen gegenüber. Da bisher nur die Wirkung von angeregten Hg-Atomen auf Tl-Atome und H_2-Moleküle analysiert wurde, ist das verfügbare Material nur gering. Obwohl die Art, in der die Quantenenergie vom passiven Stoßpartner übernommen wird sehr verschieden ist (Tl = Quantenenergie + Translationsenergie, H_2 = Translationsenergie), kann man dennoch aus den Versuchsangaben entnehmen, daß die Drucke der zugesetzten Gase (Tl und H_2) genügend groß sein mußten, um dem angeregten Hg-Atom während seiner Lebensdauer ($1 . 10^{-7}$ sec) Gelegenheit zu einem gaskinetischen Stoß zu geben. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß der Empfindlichkeitsfaktor für diese Prozesse dem Werte 1 sehr nahe oder gleich ist. Unterschreitet er den Wert 1, so wird man nach Franck zum Begriff der Ausbeute geführt. Spricht man allgemeiner von einer Empfindlichkeitsfunktion, so hat diese

[1]) Füchtbauer, Phys. ZS. **14**, 1664, 1913.

den Charakter einer scharfen Resonanzkurve mit dem Maximum im Falle des quantitativen Austausches der Quantenenergie von Atom zu Atom bzw. Molekül.

Herrn Prof. Gerlach bin ich zum aufrichtigsten Danke verpflichtet sowohl für das jederzeit der Arbeit entgegengebrachte Interesse, als auch für die Bereitstellung der Hilfsmittel seines Instituts. Ein Teil der Apparate und des Materials wurde aus Mitteln der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft beschafft, die damit die Arbeit wesentlich gefördert haben. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Tübingen, 1. September 1925.

Nachschrift bei der Korrektur. Während der Drucklegung dieser Arbeit sind zwei Veröffentlichungen [1]) bekannt geworden, die vom theoretischen Standpunkt aus die Möglichkeit einer auswählenden Wirkung angeregter Atome anderen Atomen gegenüber erkennen lassen. Nach der Arbeit von L. Mensing äußert sich diese auswählende Wirkung in einer Erhöhung der Wechselwirkungsenergie infolge Kommensurabilität der beim atomaren Prozeß beteiligten Quantenbahnen, nach Holtsmark im Auftreten von Kopplungsschwingungen bei einer klassisch betrachteten Anzahl von Atomen gleicher Elektronenschwingungen. Beide Theorien sind diskutiert für das Problem der abnormen Linienbreite bei Druckerhöhung des absorbierenden Dampfes, die weder von der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung noch durch Berücksichtigung der molekularen Felder (Starkeffekt) wiedergegeben wird. Es wird Aufgabe des Experiments sein, zwischen beiden Theorien zu entscheiden. Um den Zusammenhang mit unseren Versuchen herzustellen, kann man den Sachverhalt von dem Gesichtspunkt aus betrachten, daß die bei artgleichen Atomen erhöhte Wechselwirkung bereits in größerer Entfernung vom Atommittelpunkt zur Geltung kommt als dem gaskinetischen Atomradius entspricht; d. h. aber: vergrößerter Wirkungsquerschnitt, Empfindlichkeitsfaktor. (Analogon: zwei abgestimmte Stimmgabeln kommen in großer Entfernung zur Resonanz, während eine merkliche Verstimmung fast ein mechanisches Berühren der Gabeln erfordert, um ein Mitschwingen zu ermöglichen.) Bei unseren Versuchen bedarf es allerdings außer dem Austausch von Quantenenergie der Übernahme kinetischer Energie der

[1]) L. Mensing, ZS. f. Phys. **34**, 611, 1925; Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925.



reagierenden Atome zur Begleichung der positiven bzw. negativen magnetischen Zusatzenergie. Es erscheint jedoch mit Rücksicht auf den im allgemeinen beobachteten hohen Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung fraglich, ob der Empfindlichkeitsfaktor für artgleiche Atome außerhalb eines Magnetfeldes wesentlich größer ist, als der von uns unter den oben näher beschriebenen Versuchsbedingungen ermittelte. Demgegenüber dürften die Theorien unmittelbar anwendbar sein auf die von uns früher beobachtete anomal starke Beeinflussung der Drehung der Polarisationsebene in unmittelbarer Nähe von Absorptionslinien durch Dampfdruckerhöhung (vgl. S. 272 f). Wir hoffen, demnächst darüber ausführliches Zahlenmaterial veröffentlichen zu können.

Über die Abhängigkeit des beobachteten Polarisationsgrades der primären Röntgenstrahlen von der Substanz des Analysators.

Von **W. Kartschagin** und **E. Tschetwerikowa** in Moskau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1925.)

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Abhängigkeit des beobachteten Polarisationsgrades der primären Strahlen von dem Stoffe des Analysators gefunden. Der Zusammenhang zwischen dem Polarisationsgrade und dem Stoffe des Streukörpers ist in Fig. 3 dargestellt. Es wurde die Verteilung der Energie der durch den Streukörper zerstreuten Strahlen in der zu den primären Strahlen senkrechten Ebene festgestellt.

Im Bereiche der Arbeiten[1]) zur Ermittlung des Polarisationsgrades der Röntgenstrahlen wurde die Hauptaufmerksamkeit der Energiequelle dieser Strahlen gewidmet, sowie den Prozessen, welche in ihr stattfinden müssen.

Indessen kann der Forscher in der Polarisationsfrage nicht die Rolle ignorieren, welche hierbei die Substanz des Analysators der Polarisation der primären Strahlen spielt und in welchem Zusammenhang die Substanz des Streuers, der beobachtete Polarisationsgrad und das Spektralgebiet der Energiequelle stehen.

Der im primären Bündel der Röntgenstrahlen beobachtete Polarisationsgrad erweist sich als verschieden und abhängig vom Stoffe des angewandten Analysators. Somit könnte man von seinem depolarisierenden Einfluß sprechen, wenn wir Grund hätten, eine Asymmetrie in der Verteilung der Kräfte, welche auf die Elektronen des Stoffes wirken, zuzulassen.

Der Polarisationsgrad des primären Bündels oder der sekundären Strahlen, so wie er mittels Streukörpern aus irgend einem Stoffe beobachtet worden ist, kann jedenfalls kein Bild der wirklichen Polarisation der Strahlen der Energiequelle geben.

Es müssen die Wellenlänge des Energiemaximums der Energiequelle der polarisierten Strahlen und diejenige Frequenz, welche am Streukörper,

---

[1]) Barcla, Phil. Trans. (A) **204**, 467, 1905. Barcla, Jahrb. d. Radioakt. 1908. Bassler, Ann. d. Phys. **28**, 808, 1909. Vegard, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 380, 1909—1910.



der als Analysator dient, chararakteristische Strahlung hervorruft, gleichzeitig in Betracht gezogen werden.

Auf Grund des Gesagten sind in der vorliegenden Arbeit Beobachtungen angestellt worden über die Abhängigkeit des beobachteten Polarisationsgrades der primären Strahlen von dem Stoffe des Analysators, bei unveränderten Betriebsbedingungen der Energiequelle.

Es wurde ferner die Frage nach der Verteilung der Energie der durch den Streukörper zerstreuten Strahlen in senkrechter Ebene zur Achse des primären Strahlenbündels aufgeklärt.

Methode und Apparate. Das primäre Strahlenbündel wurde mittels Coolidgeröhre[1]) mit Wolframantikathode erzeugt; die Röhre wurde

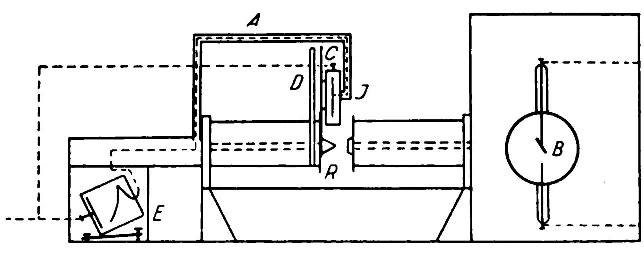


Fig. 1.

von einem großen Induktorium mit Wechselstrom ohne Unterbrecher gespeist.

Die Kathode der Röhre erhielt ihre Heizung von einer Batterie aus drei Akkumulatoren. Milliamperemeter und Kilovoltmeter ergaben die Möglichkeit, die Betriebsbedingungen der Röhre zu kontrollieren und zu regulieren.

Der Bleikasten, in welchem sich die Röhre befand, schloß sich dicht an den Elektromagneten (Fig. 1) an, so daß die Öffnung im Kasten und der Kanal der Spule des Elektromagnets zusammenfielen[2]).

[1]) Für welche ich Herrn Prof. M. Schuleikin meinen Dank ausspreche.

[2]) Im Jahre 1903 sprach Blondlot den Gedanken (Journ. d. phys. (4) 2, 169, 1903) der Möglichkeit einer magnetischen Drehung der Polarisationsebene der Röntgenstrahlen aus. Dieser Gedanke ist auch von einem von uns weiter entwickelt worden (W. Kartschagin, Analogie der magnetooptischen Erscheinungen für Röntgenstrahlen. Bericht in der Phys. Ges. Lebedews), in der Absicht, die allgemeinen Gleichungen der Dispersion auf das Gebiet der Röntgenstrahlen zu erweitern. Dieser Gedanke war der Beweggrund zur vorliegenden Arbeit. Ein Elektromagnet ist unumgänglich notwendig bei weiteren Arbeiten, deren vorläufige Resultate sich als positiv erwiesen haben.

Der Elektromagnet für magnetooptische Untersuchungen stammte von der Firma Société Genevoise.

Die primären Strahlen gingen durch den Kanal der ersten Spule und trafen den analysierenden Streukörper *R*.

Die Streukörper waren in der Form, wie es Fig. 2 zeigt, ausgeführt, aus Paraffin, Aluminium, Schwefel, Eisen, Zinn, Blei. Die unteren Teile *Z* der Radiatoren wurden in den Kanal der zweiten Spule des Elektromagnets eingeführt, wobei die Achse ihrer Kegel mit den Achsen der Spulen zusammenfiel.

Die Ionisationskammer *I* bestand aus einer Messingröhre, $d = 7{,}5$ cm, $l = 21$ cm, und war mit einer stabförmigen Elektrode versehen, die in der Kammerachse verlief, aber niedriger lag als diese und auch niedriger als die Öffnung ($d = 1$ cm) im Bleideckel der Kammer, der zum Streukörper hingewandt war. Diese Öffnung war mit Aluminiumfolie verdeckt.

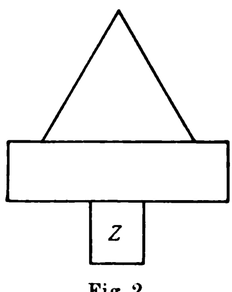


Fig. 2.

Die Ionisationskammer auf der Stütze *C* konnte um die Achse des primären Strahlenbündels gedreht und in beliebigem Winkel befestigt werden, der auf dem eingeteilten Kreise *D* abgelesen wurde. Die Richtung $0^0 \rightarrow 180^0$ auf diesem Kreise war horizontal, 0^0 hinter der Ebene Fig. 1, 180^0 vor derselben. Die Richtung 90^0 wies aufwärts in der Zeichenebene.

Die Stabelektrode der Ionisationskammer war mit dem Elektrometer mittels eines dünnen Drahtes verbunden, der auf den Isolatoren innerhalb eines Messingröhrenrahmens *A*, welcher um eine mit der Kammer gemeinschaftliche Achse drehbar war, ausgespannt war.

In der vorliegenden Arbeit wurde das geneigte Elektrometer *E* von Wilson benutzt. Es befand sich in einem Bleikasten mit einem Erdungsschalter in dessen Wand.

Das Elektrometer erhielt ein negatives Potential von 160 Clark-Normalelementen. Dieses Potential wurde auch den Wänden der Ionisationskammer mitgeteilt. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 80 Skalenteile eines Mikroskops mit Okularmikrometer bei 64 facher Vergrößerung für ein Clarkelement.

Wenn die Ionisationskammer mit CCl_4-Dämpfen gefüllt war, erwies sich diese Empfindlichkeit als genügend bei den Entfernungen, in welchen die Röhre und der Streukörper sich von der Ionisationskammer befanden. Diese Entfernungen waren: *BR* etwa 54 cm, *IR* etwa 5 cm.

Die richtige Einstellung der Röhre, derart, daß die Achse des Strahlenbündels mit der Achse der Streukegel zusammenfällt, wurde erreicht durch Verschieben der Röhre, bis der Schatten eines Fadenkreuzes aus Blei, das eigens zu diesem Zwecke in den Kanal der ersten Spule des Elektromagnets eingesetzt war, mit der Spitze des Kegels auf einem Fluoreszenzschirm zusammenfiel.

Die anfängliche grobe Einstellung wurde revidiert und korrigiert durch sorgfältige Beobachtung des Polarisationseffektes bei vier symmetrischen Stellungen der Kammer: 335°, 25°, 155°, 205°, und nur wenn der Effekt immer derselbe war, wurde die Einstellung der Röhre als richtig befunden.

Der die Röhre einschließende Bleikasten, der Elektromagnet, der Rahmen, durch welchen hindurch der Ionisationsstrom abgeführt wurde, der Kasten und die Wände des Elektrometers wurden geerdet.

Die Zuverlässigkeit und Hinlänglichkeit des Schutzes wurden einer Prüfung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde der Kanal der ersten Spule des Elektromagnets mittels einer Bleiplatte von 3 mm Dicke zugedeckt; die Röhre wurde in Tätigkeit gesetzt und das Verhalten des Elektrometerblättchens beobachtet. Sein Stillstand wurde als Beweis eines genügenden Schutzes angesehen.

Nach Prüfung des Schutzes und der genügenden Fokussierung der Röhre wurde der zur Untersuchung bestimmte Streukörper an seinen Ort gestellt.

Die Ionisationskammer wurde im Winkel 335° fixiert, die Röhre in Tätigkeit gebracht und mittels einer Sekundenuhr die Zeit des Durchganges des Elektrometerblättchens durch eine bestimmte Zahl von den Skalenteilen beobachtet und aufgeschrieben. Dann wurde die Ionisationskammer in eine neue Stellung gebracht und eine Abzählung in derselben Weise vorgenommen.

Eine Beobachtungsreihe bestand aus 4 bis 5 Abzählungen des Ionisationseffektes für jede Stellung der Kammer und aus einer viel größeren Zahl von Abzählungen (5 bis 15) für die Winkel 0°, 90° und 180°.

Als Maß der Polarisation wurde nach Bassler die folgende Größe angenommen:

$$P = 100 \cdot \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right)}{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2}\right)} = 100 \cdot \frac{t_2 - t_1}{t_1 + t_2}, \qquad (1)$$

wo t_1 und t_2 die Zeiten des Durchganges des Elektrometerblättchens durch eine und dieselbe Anzahl von Skalenteilen bei Stellung der Ionisationskammer in den Winkeln 0°, 180° und 90° sind [1]).

Resultate der Beobachtungen.

I. Streukörper Paraffin, 26,5 kV; 2,0 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 60 Skalenteile in Sekunden notiert. Bei den Beobachtungen mit allen Radiatoren war die Richtung 0 bis 180° horizontal und senkrecht zur der Ebene, welche durch die Achse der Primärstrahlen und der Kathodenstrahlen geht; die Richtung der letzteren ist vertikal, von unten nach oben. Jeder Wert $t_{1,2,3,4}$ ist ein Mittelwert von 4, 5 und 8 Beobachtungen.

Tabelle 1.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	17,9	17,3	17,4	17,8	17,9	18,5	19,2	19,4
t_2	17,9	17,3	17,5	17,9	18,0	18,4	19,5	19,6
t_3	17,9	17,3	17,4	17,4	17,9	18,4	19,0	19,4
t_4	18,0	17,3	17,7	17,9	18,1	18,5	18,9	19,3
	Mittelwert							
t	17,9	17,3	17,5	17,8	18,0	18,4	19,1	19,4
$1/t$	0,0559	0,0578	0,0571	0,0562	0,0555	0,0543	0,0524	0,0515

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	20,0	19,8	19,2	18,6	17,7	17,5	17,6	17,5	17,8
t_2	19,7	19,6	19,3	18,3	17,8	17,9	17,6	17,4	18,2
t_3	19,8	19,4	19,0	18,4	17,9	17,6	17,4	17,3	17,9
t_4	19,8	19,3	18,9	18,5	18,0	17,9	17,7	17,3	18,0
	Mittelwert								
t	19,8	19,5	19,1	18,4	17,9	17,7	17,6	17,4	18,0
$1/t$	0,0505	0,0513	0,0524	0,0543	0,0559	0,0565	0,0568	0,0575	0,0555

Für Paraffin $P = 6{,}6$ Proz. $\pm$ 0,1.

II. Streukörper Aluminium, 26,5 kV; 4,7 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 20 Skalenteile in Sekunden notiert. Jeder Wert $t_{1,2,3}$ ist ein Mittelwert von 5 bis 15 Beobachtungen.

---

[1]) Wir erachten es als unsere Pflicht, hier unseren Dank Herrn J. G. Goldschuch auszusprechen, der viel Mühe bei der Herstellung der bei dieser Arbeit benutzten Versuchanordnung aufgewandt hat, aber infolge einer Krankheit an der Ausführung der Arbeit nicht teilnehmen konnte.

Tabelle 2.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	11,2	11,1	11,2	11,4	11,6	12,1	12,2	12,5
t_2	11,3	11,1	11,1	11,3	11,4	11,6	12,1	12,4
t_3	11,6	11,1	11,5	11,7	11,8	12,0	12,3	12,3
	Mittelwert							
t	11,4	11,1	11,3	11,5	11,6	11,9	12,2	12,4
$1/t$	0,0877	0,0901	0,0885	0,0869	0,0862	0,0840	0,0819	0,0806

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	12,6	12,4	12,2	11,9	11,5	11,4	11,2	11,1	11,3
t_2	12,6	12,4	12,0	11,7	11,4	11,3	11,3	11,2	11,6
t_3	12,5	12,3	12,2	12,1	11,8	11,7	11,4	11,1	11,5
	Mittelwert								
t	12,6	12,4	12,1	11,9	11,6	11,5	11,3	11,1	11,5
$1/t$	0,0794	0,0806	0,0826	0,0840	0,0862	0,0869	0,0885	0,0901	0,0869

Für Aluminium $P = 6{,}3$ Proz. $\pm$ 0,1.

III. Streukörper Schwefel, 26,5 kV; 5,8 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 15 Skalenteile in Sekunden notiert. Jeder Wert $t_{1,2,3}$ ist ein Mittelwert von 4 bis 5 Beobachtungen.

Tabelle 3.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	17,6	17,1	17,5	17,5	17,7	17,9	18,3	18,9
t_2	17,3	17,1	17,3	17,6	17,8	18,2	18,9	19,1
t_3	17,7	17,2	17,4	17,7	17,8	18,2	18,7	18,9
	Mittelwert							
t	17,5	17,1	17,4	17,6	17,8	18,1	18,6	19,0
$1/t$	0,0571	0,0585	0,0575	0,0568	0,0562	0,0552	0,0538	0,0526

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	19,1	18,8	18,5	17,9	17,9	17,6	17,5	17,1	17,6
t_2	19,3	19,1	18,5	18,2	17,7	17,7	17,3	17,1	17,3
t_3	19,0	18,9	18,6	18,1	17,8	17,7	17,4	17,2	17,7
	Mittelwert								
t	19,1	18,9	18,5	18,1	17,8	17,7	17,4	17,1	17,5
$1/t$	0,0524	0,0530	0,0541	0,0552	0,0562	0,0565	0,0575	0,0585	0,0571

Für Schwefel $P = 5{,}5$ Proz. $\pm$ 0,2.

IV. Streukörper Eisen, 26,5 kV; 2,2 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 40 Skalenteile in Sekunden notiert. Jedes $t_{1,2,3}$ ist ein Mittelwert von 4, 5 und 11 Beobachtungen.

Tabelle 4.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	20,5	20,0	20,1	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8
t_2	19,8	20,0	20,1	20,1	20,1	20,4	20,7	20,9
t_3	19,8	20,0	20,1	20,4	20,4	20,6	20,8	21,1
	Mittelwert							
t	19,9	20,0	20,1	20,2	20,2	20,5	20,7	20,9
$1/t$	0,0502	0,0500	0,0497	0,0495	0,0495	0,0488	0,0483	0,0478

Zeit	Winkel								
	90°	105°	1.0°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	21,0	20,9	20,6	20,3	20,1	20,0	20,0	20,0	20,1
t_2	21,0	20,9	20,7	20,3	20,1	20,1	20,1	20,0	19,8
t_3	21,1	21,0	20,8	20,5	20,3	20,3	20,1	20,1	19,8
	Mittelwert								
t	21,0	20,9	20,7	20,4	20,2	20,1	20,1	20,0	19,9
$1/t$	0,0476	0,0478	0,0483	0,0490	0,0495	0,0497	0,0497	0,0500	0,0502

Für Eisen $P = 2,4$ Proz. $\pm$ 0,03.

V. Streukörper Zinn, 26,5 kV; 4,5 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 15 Skalenteile in Sekunden notiert. Jedes $t_{1,2,3,4}$ ist ein Mittelwert von 4, 5 und 8 Beobachtungen.

Tabelle 5.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	14,6	14,7	15,1	15,2	15,3	15,7	16,0	16,2
t_2	14,7	14,8	14,9	15,1	15,2	15,3	15,5	15,7
t_3	14,8	14,7	15,0	15,3	15,4	15,6	15,7	16,0
t_4	14,9	14,7	14,9	15,0	15,2	15,3	15,5	15,5
	Mittelwert							
t	14,7	14,7	15,0	15,1	15,4	15,5	15,7	15,8
$1/t$	0,0680	0,0680	0,0667	0,0662	0,0649	0,0645	0,0637	0,0633

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	16,4	16,2	15,9	15,6	15,2	15,2	15,0	14,7	14,7
t_2	16,0	15,6	15,5	15,2	15,1	14,9	14,7	14,8	14,5
t_3	16,3	15,7	15,7	15,2	15,1	15,2	15,0	14,7	14,8
t_4	15,8	15,6	15,5	15,1	14,9	15,0	14,8	14,7	14,7
	Mittelwert								
t	16,1	15,8	15,7	15,3	15,1	15,1	14,9	14,7	14,7
$1/t$	0,0621	0,0633	0,0637	0,0654	0,0662	0,0662	0,0671	0,0680	0,0680

Für Zinn $P = 4,5$ Proz. $\pm$ 0,3.

VI. Streukörper Blei, 26,5 kV; 2,4 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 30 Skalenteile in Sekunden notiert. Jedes $t_{1,2,3}$ ist ein Mittelwert von 4, 5 und 8 Beobachtungen.

Tabelle 6.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	14,3	15,0	15,3	16,0	16,1	16,6	16,8	17,0
t_2	14,3	15,0	15,8	16,2	16,3	16,9	17,5	17,9
t_3	14,8	15,0	15,3	15,7	16,1	16,5	16,8	17,1
	Mittelwert							
t	14,5	15,0	15,5	16,0	16,2	16,7	17,0	17,3
$1/t$	0,0690	0,0667	0,0645	0,0625	0,0617	0,0599	0,0588	0,0578

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	17,4	17,2	16,6	16,3	16,0	16,0	15,5	15,0	14,5
t_2	18,0	17,8	17,3	16,8	16,1	16,1	15,8	15,0	14.4
t_3	17,5	17,2	17,0	16,6	16,0	15,9	15,3	15,0	14,8
	Mittelwert								
t	17,6	17,4	17,0	16,6	16,0	16,0	15,5	15,0	14,6
$1/t$	0,0568	0,0575	0,0588	0,0602	0,0625	0,0625	0,0645	0,0667	0,0685

Für Blei $P = 8{,}0$ Proz. $\pm$ 0,4.

Die Möglichkeit einer Verschiebung der Röhre während der Arbeit und als Folge davon eine scheinbare Vergrößerung der mit Blei beobachteten Polarisation hat uns veranlaßt, eine Kontrollprüfung auf Paraffin herzustellen, welche bei den gleichen Bedingungen für Paraffin wie vorher folgende Resultate ergeben hat:

Tabelle 7.

Zeit	Winkel								
	335°	0°	25°	45°	90°	135°	155°	180°	205°
t_1	17,8	17,5	17,8	18,8	20,0	18,5	17,9	17,5	17,8
t_2	18,2	17,3	18,2	19,0	19,8	18,8	17,8	17,4	18,0
t_3	18,1	17,8	18,3	19,2	20,2	19,0	18,2	17,6	—
	Mittelwert								
t	18,0	17,5	18,1	19,0	20,0	18,8	18,0	17,5	17,9

$P = 6{,}7$ Proz.

Auf diese Weise erwies sich der Prozentsatz der Polarisation beim Paraffinkegel als derselbe wie vorhin. Die Werte $t_{1,2,3}$ fallen gut zusammen für zu der 90°-Richtung symmetrische Winkel. Die größere

Polarisation, welche bei Blei beobachtet worden ist, kann somit nicht einem Fehler in der Einstellung der Röhre zugeschrieben werden.

Es wurde die wenn auch wenig wahrscheinliche Möglichkeit angenommen, daß das Oxyd auf der Oberfläche des Bleies einen Einfluß hätte. Daher wurde der Kegel mittels Schmirgelpapier gereinigt, und an dem auf diese Weise gereinigten Blei wurde wieder eine Beobachtung unternommen, welche bei den früheren Bedingungen für das Blei folgende Resultate ergab:

Tabelle 8.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	14,4	15,0	15,0	15,3	15,6	15,9	16,4	16,5
t_2	14,6	15,0	15,3	15,6	15,8	16,2	16,2	16,8
t_3	14,7	14,7	15,6	15,8	15,6	16,2	16,5	17,0
	Mittelwert							
t	14,6	14,9	15,3	15,6	15,7	16,1	16,4	16,8

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	17,0	—	16,4	15,9	15,6	15,8	15,2	14,6	14,4
t_2	17,3	16,7	16,5	16,1	15,8	15,9	15,5	14,9	14,4
t_3	17,1	16,7	16,7	16,4	15,8	15,6	15,6	15,0	14,7
	Mittelwert								
t	17,1	16,7	16,5	16,1	15,7	15,8	15,4	14,8	14,5

$P = 7{,}2$ Proz.

Der Prozentsatz der Polarisation erwies sich also als wenig abweichend vom früher gefundenen.

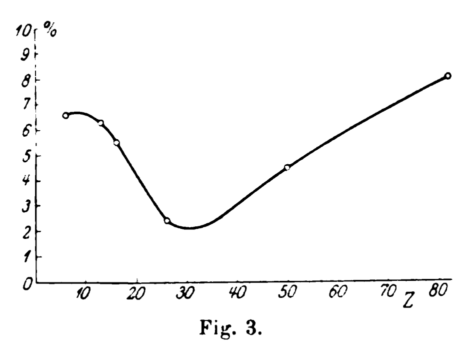


Fig. 3.

Auf Grund der erhaltenen Resultate kann ersehen werden, welche Rolle bei den gewöhnlichen Bestimmungsmethoden des Polarisationsgrades

der Stoff des Streuers der sekundären Strahlen, der als Analysator der Polarisation primärer Strahlen benutzt wird, spielen kann.

Bei gegebenen Betriebsbedingungen der Röhre muß ein bestimmter Zusammenhang zwischen dem Polarisationsgrade, welcher mittels eines Streukörpers aus irgendwelchem Stoffe gefunden ist, und dem Stoffe dieses Streukörpers bestehen.

Dieser Zusammenhang ist auf Grund der in vorliegender Arbeit erhaltenen Resultate in Fig. 3 dargestellt.

Bei fernerem Studium der Änderungen in der Kurve Fig. 3, bei Übergang zu höheren Spannungen, hoffen wir zu zeigen, daß es mit Streukörpern aus Stoffen größerer Ordnungsnummer, ebenso wie es bei leichteren Stoffen gemacht wird, möglich sein wird, mit genügender Genauigkeit den Prozentsatz der Polarisation primärer Strahlen zu bestimmen.

Moskau, Physikalisches Institut der Universität, September 1925.

Über die Intensitäten von Bandenlinien.

Von **Edwin C. Kemble** in Cambridge, Mass.

(Eingegangen am 22. Oktober 1925.)

Im Anschluß an eine frühere Diskussion der Linienintensitäten in den Rotationsschwingungsspektren zweiatomiger Moleküle zeigt Verfasser, wie sich seine Theorie mit den Formeln verknüpfen läßt, die in letzter Zeit aus den Summationsregeln für die Intensität der Zeemanlinien entwickelt worden sind; gleichzeitig gibt er ein formales Schema zur Ausdehnung der Theorie auf Elektronensprungbanden an. Der vor kurzem erfolgten direkten Anwendung der Summationsregeln auf Elektronensprungbanden sowohl wie auf Rotationsschwingungsbanden wird aus dem Grunde entgegengetreten, weil sie zu einer Verletzung der dem Bohrschen Korrespondenzprinzip zugrunde liegenden Annahme führt, daß im Gebiet großer Quantenzahlen die statistischen Ergebnisse der Quantenübergänge mit den Voraussagen der klassischen Theorie übereinstimmen.

Einleitung. In zwei früheren Arbeiten[1][2] hat Verfasser eine Theorie über die Linienintensitäten für die ultraroten Absorptionsbanden zweiatomiger Gase wie HCl, HBr usw. entwickelt. Die Theorie stützt sich auf das Korrespondenzprinzip und auf das Prinzip von der Stetigkeit der Intensitätsänderungen beim Einsetzen eines äußeren elektrischen Feldes. Dies letztere Prinzip ist inzwischen auch von Heisenberg[3] betont worden, der es das Prinzip der „spektroskopischen Stabilität" nennt.

Die Theorie führte zu der folgenden Formel für den integralen Linienabsorptionskoeffizienten:

$$\alpha = \text{const}\,\frac{\bar{p}}{\nu^3}\,e^{-E''/kT}, \tag{1}$$

wo E'' die Energie des Anfangszustandes bei der Absorption bedeutet und $\bar{p} = \frac{1}{2}(p' + p'')$ die mittlere a priori-Wahrscheinlichkeit der beiden beteiligten Zustände ist. Die entsprechende Formel für die Intensität der Emission ist

$$I = \text{const}\,\bar{p}\,.\,e^{-E'/kT}. \tag{2}$$

Zwei Reihen von a priori-Wahrscheinlichkeiten wurden vorgeschlagen[1], nämlich 2, 4, 6, 8 ... und 1, 3, 5, 7 ..., wobei die erstere aus rein empirischen Gründen vorgezogen wurde, denn sie schien dem vorliegenden experimentellen Material am besten zu entsprechen.

---

[1]) E. C. Kemble, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 274, 1924.
[2]) E. C. Kemble, Phys. Rev. **25**, 1, 1925.
[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

Die obigen Formeln verlangen, a) daß in der Absorption der R-Zweig und b) daß in der Emission der P-Zweig der intensivste ist, wie Fowler[1]) und Dieke[2]) in später zu besprechenden Arbeiten bemerkt haben. Da die früheren Diskussionen der experimentellen Bestätigung der Forderung a) von Fowler und dem Verfasser unentschieden geblieben sind, mag hier die Aufmerksamkeit auf einen neuen Beweis gelenkt werden, der durch die von Brinsmade und Kemble[3]) an den Oberbanden des HCl, HBr und CO aufgenommenen Absorptionskurven geliefert wird. Alle diese Kurven wurden unter günstigen Bedingungen (kleine maximale Gesamtabsorption) beobachtet und zeigen durchgängig größere Intensität im R-Zweig. Der gleiche Effekt ist in den früheren Arbeiten von E. v. Bahr[4]) und Burmeister[5]) angedeutet und kürzlich durch nicht publizierte Untersuchungen von D. G. Bourgin an der HCl-Grundbande bestätigt worden.

In der ursprünglichen Ableitung von (1) wurde angenommen, daß das Molekül mit einem magnetischen Moment senkrecht zu seiner Figurenachse begabt ist, und die Intensitäten der entsprechenden hypothetischen Zeemankomponenten wurden aus dem Korrespondenzprinzip abgeleitet. Die Intensität jeder unzerlegten Linie wurde dann als die Summe der Intensitäten ihrer Zeemankomponenten angenommen. Dieses Vorgehen mag beanstandet werden wegen der Modifikation des ursprünglichen Korrespondenzprinzipschemas für die Intensitätsberechnung, die durch die Entwicklung der Summenregeln nötig wurde; aber es wird später gezeigt, daß die Formel (1) mit den Regeln für die Bestimmung der Zeemanintensitäten übereinstimmt, die kürzlich unabhängig voneinander Goudsmit und Kronig[6]) und Hönl[7]) formuliert haben. Nach Ansicht des Verfassers läßt sich kaum daran zweifeln, daß dieselben Formeln für die Relativintensitäten der Zeemankomponenten für Linien- wie für Bandenspektren gleichmäßig anwendbar sind[8]).

---

[1]) R. H. Fowler, Phil. Mag. **49**, 1272, 1925.

[2]) G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **33**, 161, 1925, und Nature **115**, 875, 1925.

[3]) J. B. Brinsmade und E. C. Kemble, Proc. Nat. Acad. Amer. **3**, 420, 1917.

[4]) Eva v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1150, 1913.

[5]) W. Burmeister, ebenda **15**, 589, 1913.

[6]) S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturwissensch. **13**, 90, 1925; Kon. Akad. Amsterdam **34**, 1, 1925; R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925.

[7]) Helmut Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.

[8]) Diese Ansicht gründet sich auf die Tatsache, daß die Quantenregeln in jedem Falle die Quantelung der dem magnetischen Felde parallelen Komponente

Modifizierte Ableitung der Intensitätsformel. Ausdehnung auf Elektronensprungbanden. Nach der Bezeichnung von Goudsmit und Kronig (ursprünglich der Landéschen) lassen sich die Formeln für die Intensitäten der Zeemankomponenten, die mit einem Übergang der Art $\Delta J = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1, 0$ verknüpft sind, folgendermaßen darstellen:

$$I_{\Delta m} = \begin{cases} I_{\pm 1} = A(\bar{J} \pm \bar{m} - \frac{1}{2})(\bar{J} \pm \bar{m} + \frac{1}{2}), \\ I_0 \;\; = 2A(\bar{J} + \bar{m})(\bar{J} - \bar{m}). \end{cases} \tag{3}$$

Hier bezeichnet I den Betrag der emittierten Energie oder die mittlere Intensität für alle Beobachtungsrichtungen und die Striche über J und m Mittelwerte. Die Formeln für Übergänge der Art $\Delta J = 0$ sind

$$I_{\Delta m} = \begin{cases} I'_{\pm 1} = A'(\bar{J} + \bar{m}))(\bar{J} - \bar{m}), \\ I'_0 \;\; = 2A'\bar{m}^2. \end{cases} \tag{4}$$

Diese Regeln bedeuten eine andere Darstellung der Korrespondenzprinzipformeln; in diesen tritt ein Faktor J^2 im Nenner auf. Daher müssen die Koeffizienten A und A' einen quadratischen Faktor dieser Art enthalten, außer anderen Faktoren, die von der Amplitude der mit der Emission der Linie in Abwesenheit eines magnetischen Feldes verknüpften Schwingung abhängt und von der Temperatur. Wir haben kein unmittelbares Hilfsmittel zur Bestimmung des genauen Aussehens dieses quadratischen Faktors; aber eine Betrachtung über die Gesamtintensität, die man erhält, wenn man die Teilintensitäten aller Zeemankomponenten addiert, legt die Form $(\bar{J} + \frac{1}{2})(\bar{J} - \frac{1}{2})$ nahe. Diese summierte Intensität ist für Übergänge der Art $\Delta J = \pm 1$ gleich $8A\bar{J}(\bar{J} + \frac{1}{2})(\bar{J} - \frac{1}{2})$ und für die Übergänge $\Delta J = 0$ gleich $4A'\bar{J}(\bar{J} + \frac{1}{2})(\bar{J} - \frac{1}{2})$. Bei der angegebenen Wahl des Faktors im Nenner wird dann die Intensität jeder unaufgelösten Linie proportional $\bar{J}$, oder proportional der mittleren a priori-Wahrschein-

---

des Totalimpulses verlangen. Daher sind die Korrespondenzprinzipformeln dieselben in beiden Fällen. Da man nicht erwarten kann, daß die Existenz oder Nichtexistenz eines solchen magnetischen Momentes, wie es oben angenommen wurde, die Intensitäten der Bandenlinien ändern würde, braucht man wahrscheinlich die Annahme eines solchen Momentes für theoretische Zwecke nicht zu beanstanden. Eine ausführlichere theoretische Besprechung des Zeemaneffektes für Bandenlinien durch den Verfasser findet sich im 7. Kapitel des „Report on Molecular Spectra" by the Committee on Radiation in Gases of the National Research Council (U.S.A.), der im Erscheinen begriffen ist. Hier mag es genügen, zu sagen, daß eine logische Anwendung der Quantenprinzipien auf ein starres Molekülmodell zu keinen Folgerungen führt, die im direkten Widerspruch zu Versuchen an Banden stehen, deren Struktur sich in Abwesenheit eines Feldes durch ein solches Modell erklären läßt. Viele der Eigenheiten in den beobachteten Zeemanaufspaltungen rühren zweifellos von der mangelnden Starrheit in der molekularen Elektronenanordnung her.

lichkeit $\bar{p}$ für den Anfangs- und Endzustand, wie (1) und (2) es fordern[1])[2]).

Wir wenden uns jetzt den anderen in den Koeffizienten A und A' der Gleichungen (3) und (4) versteckten Faktoren zu und bemerken, daß entsprechend dem Korrespondenzprinzip der P-, Q- und R-Zweig einer

---

[1]) Ein anderer möglicher Wert für den Nenner wäre $\bar{J}^2$. In Gleichung (1) würde $\bar{p}$ dann durch $\frac{2\,p'\,p''}{p' + p''}$ ersetzt werden. Diese Wahl würde die theoretischen Intensitäten der Linien zu Null werden lassen, die Übergängen von oder nach solchen Zuständen entsprechen, deren a priori-Wahrscheinlichkeit 0 ist. Dies ist vielleicht mit den experimentellen Daten verträglich bei Annahme ganzer J-Werte, aber vom Standpunkt der folgenden Anmerkung 2 nicht wahrscheinlich.

[2]) Auf S. 893 seiner oben zitierten Arbeit in dieser Zeitschrift gibt Kronig einige Intensitätsformeln für die Komponenten von Multiplettlinien, in denen er die Formeln (3) und (4) mit anderen für die relativen Gesamtintensitäten der Multiplettlinien in Abwesenheit eines magnetischen Feldes verbindet. In diesen kombinierten Formeln erscheinen die drei Faktoren $\bar{J}$, $(\bar{J} + \frac{1}{2})$, $(\bar{J} - \frac{1}{2})$ im Nenner auf eine Weise, die im Widerspruch zu stehen scheint mit der Annahme eines quadratischen Faktors im Nenner, wie Verfasser ihn benutzt. Ein solcher Widerspruch existiert tatsächlich aber nicht, wie sich leicht für den Spezialfall $K'' = K' + 1$, $J'' = J' + 1$, $m'' = m' + 1$ zeigen läßt. Denn entsprechend dem Korrespondenzprinzip soll die Intensität jeder Komponente das Produkt zweier Faktoren sein; der eine, den wir g_1 nennen wollen, stammt von der räumlichen Quantelung der Bahn des Valenzelektrons bezüglich der Achse des Atomrumpfes; der andere, g_2 genannt, stammt von der räumlichen Quantelung des Totalimpulses im Magnetfeld. Wenn man den Unterschied zwischen Anfangs- und Endzustand vernachlässigt, müßte g_1 eine quadratische Funktion von $\cos\vartheta$ oder von $\frac{K^2 - R^2 + J^2}{2\,K\,J}$ sein, während g_2 eine quadratische Funktion von $\cos\Theta$ oder von m/J sein müßte. Kronig versucht keine völlige Trennung dieser Faktoren, sondern begnügt sich mit Formeln für die relativen Gesamtintensitäten der Linien (die durch seine F-Funktionen gegeben werden) und für das Produkt $g_1\,g_2$, das die relativen Intensitäten der ganzen Gruppe von Zeemankomponenten gibt. Die Formel, die er für die Zeemanintensitäten in dem hier betrachteten Spezialfall gibt, lautet:

$$E (= g_1 g_2) = \frac{F_{+1}\,(J' + m' + \frac{1}{2})\,(J' + m' + \frac{3}{2})}{8\,J'\,(J' + \frac{1}{2})\,(J' + 1)}$$
$$= \frac{F_{+1}\,(\bar{J} + \bar{m} - \frac{1}{2})\,(\bar{J} + \bar{m} + \frac{1}{2})}{8\,(\bar{J} - \frac{1}{2})\,\bar{J}\,(\bar{J} + \frac{1}{2})}.$$

Wenn wir jetzt einen neuen gemeinsamen in K quadratischen Faktor, etwa $K'K''$, in den Nenner einfügen, nimmt die Faktorengruppe $\frac{F_{+1}}{\bar{J}\,K'\,K''}$ die durch das Korrespondenzprinzip für g_1 geforderte Form an, während die Gruppe der übrigen Faktoren mit g_2 identifiziert werden mag; diese enthält dann den quadratischen Faktor $(\bar{J} + \frac{1}{2})(\bar{J} - \frac{1}{2})$, für den wir uns oben entschieden hatten. Nach dieser Trennung der Faktoren g_1 und g_2 in der Intensitätenformel für die Zeemankomponenten ist

Bande mit drei verschiedenen Termen in der Fourierentwicklung der zweiten nach der Zeit Abgeleiteten des elektrischen Momentes des Moleküls zu verknüpfen sind. Es sei ω_r die Frequenz der Kernrotation und $\omega_e + \tau\omega_n$ der Kombinationston der Elektronenfrequenz ω_e und der Schwingungsfrequenz ω_n, die der Emission einer Bande zugrunde liegt. Dann ist der P-Zweig mit einer Zirkularkomponente $C_P e^{-2\pi i(\omega_e + \tau\omega_n - \omega_r)}$ in der invariablen Ebene mit einer Rotation entgegen der des Kernes zu verknüpfen; der Q-Zweig mit einer linearen Komponente $C_Q e^{+2\pi i(\omega_e + \tau\omega_n)}$ parallel der invariablen Achse und der R-Zweig mit einer zweiten zirkularen Komponente $C_R e^{+2\pi i(\omega_e + \tau\omega_n + \omega_r)}$ in der invariablen Ebene und mit einer der Kerndrehung gleichsinnigen Rotation. Wenn man ein Achsensystem zugrunde legt, das gleichmäßig mit der Frequenz ω_r um die Richtung des resultierenden Impulses eine Präzessionsbewegung beschreibt, haben diese drei Komponenten die gemeinsame Frequenz $\omega_e + \tau\omega_n$; ihre Amplituden C_P, C_Q und C_R bleiben indessen drei verschiedene Größen, deren relative Werte vorläufig noch nicht vorausgesagt werden können, außer für die Rotationsschwingungsbanden nichtkreiselnder zweiatomiger Moleküle. Für diese hat Verfasser gezeigt, daß mit großer Annäherung C_P gleich C_R ist, während C_Q natürlich verschwindet. Die klassischen Amplituden für die verschiedenen Zeemankomponenten einer Bandenlinie erhält man, wenn man C_P, C_Q, C_R mit geeigneten Richtungsfaktoren multipliziert. Daher muß die vollständige Intensitätsformel für die Zeemankomponenten einen Faktor enthalten, den wir mit A_K $(K = P, Q, R)$ bezeichnen wollen, analog den g_1 der Anmerkung auf S. 289, der irgendwie aus dem Quadrat der entsprechenden Amplitude C_K bestimmt werden muß. Summieren wir die Intensitäten der magnetischen Komponenten und schreiben wir den immer vorhandenen Boltzmannfaktor explizite hin, so erhalten wir die allgemeine Formel

$$I_K = A_K \bar{p}\, e^{-E'/kT}, \qquad K = P, Q, R \tag{5}$$

---

zu bemerken, daß, wenn man die Intensitäten der Multiplettlinien direkt aus g_1 berechnen will, indem man das System als entartet ansieht, man weder die statistischen Gewichte der Anfangs- und Endzustände vernachlässigen darf, noch g_1 mit dem statistischen Gewicht des korrespondierenden Anfangszustandes multiplizieren darf, sondern das Produkt aus g_1 und der mittleren a priori-Wahrscheinlichkeit $\bar{p}$ $(= 2J)$ des Anfangs- und Endzustandes benutzen muß. Wahrscheinlich wird sich dasselbe Schema auf die Berechnung der Gesamtintensität der Gruppe von Linien anwenden lassen, die dem Übergang $(n'K') \longrightarrow (n'', K'')$ entspricht, wo wir erwarten müssen ein Produkt zu finden, das aus dem Faktor g_0, der durch das Korrespondenzprinzip bestimmt wird, und dem mittleren Wert der Summe der statistischen Gewichte für die Gruppe der Anfangs- und Endzustände besteht.

für die Emissionsintensität einer Bandenlinie. Haben die Elektronen im Molekül keinen Impuls parallel der Kernachse (zweiatomiges Molekül), so daß der Winkel zwischen Figurenachse und invariabler Achse bei 90° festgelegt ist, so kann man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die C_K näherungsweise unabhängig von J sind, und daher die A_K näherungsweise konstant. Andererseits muß man eine fortschreitende Änderung in den relativen Werten von A_P, A_Q, A_R mit wachsendem J im Falle eines kreiselnden Moleküls erwarten.

Wenn diese Theorie richtig ist, würde eine quantitative Auswertung der A_K für Elektronensprungbanden und das Studium ihrer relativen Werte viele wichtige Kenntnisse über die Elektronenbewegungen im Molekül vermitteln können.

Die Theorie von Fowler und Dieke. In neueren Arbeiten versuchen Fowler (l. c.) und Dieke (l. c.) auf Grund der direkten Anwendung der Summationsregeln von Dorgelo und Burger auf Bandenlinien die allgemeine Gültigkeit der Formeln (1) und (2) sowohl für Elektronensprungbanden, wie Rotations-Schwingungsbanden mit zwei Zweigen zu beweisen. Genau gesagt finden sie, daß Formel (1) und (2) sich für Einfachlinienbanden aus den Summationsregeln ableiten lassen, wenn die statistischen Gewichte 1, 3, 5 ... benutzt werden, während andere statistische Gewichte zu verschiedenen Intensitätsformeln für die Linien mit geraden und ungeraden Laufzahlen in einer Bande führen. Unter Vernachlässigung des Boltzmannfaktors sollten daher die relativen Intensitäten der ersten Linien jedes Zweiges einer Einfachlinienbande 2, 4, 6 ... sein. Andererseits findet Dieke, daß für eine aus Dubletts zusammengesetzte Bande diese relativen Intensitäten 1, 3, 5 ... sein könnten. Die Serie 2, 4, 6 ... ist für die Elektronensprungemissionsbanden plausibel, aber keines dieser Ergebnisse entspricht den relativen Intensitäten 3, 5, 7 ..., die durch die vorhandenen Daten für die Rotations-Schwingungsgrundbande des HCl nahegelegt werden. Wechselnde Intensitäten, wie sie von dieser Theorie gefordert werden, hat man auch experimentell gefunden, und sie haben große Schwierigkeiten gemacht; aber die Größe der beobachteten Intensitätsänderung ist derart, daß es bisher zweifelhaft erscheint, ob die Theorie von Fowler und Dieke sie erklären kann.

Obgleich die hier skizzierte Theorie mit der von Fowler und Dieke, soweit es sich um Rotations-Schwingungsspektren handelt, durch Einsetzen passender statistischer Gewichte (oder J-Werte) in Übereinstimmung gebracht werden kann, existiert eine wesentliche Abweichung

im Falle der Elektronensprungbanden. Denn die letztere Theorie eliminiert vollständig die Möglichkeit einer Differenz in den Intensitäten der positiven und negativen Zweige in einer zweizweigigen Bande, die aus der Differenz in den Amplituden der entsprechenden Fourierkomponenten herrührt. Verfasser meint, daß es so gut wie undenkbar ist, daß diese beiden Amplituden immer gleich sind, wie im Falle der Rotations-Schwingungsbanden. Denn das würde bedeuten, daß die mit der Emission aller Banden, die nur den P- und R-Zweig haben, verbundene Elektronenbewegung geradlinig ist bezogen auf ein gleichmäßig mit der Winkelgeschwingigkeit w präzessierendes Achsensystem. Gesteht man das Vorhandensein von Fällen, in denen diese Amplituden voneinander abweichen, zu, so findet man, daß das Übersehen dieses Unterschiedes zwischen ihnen durch die Theorie von Fowler und Dieke dem Sinne sowohl wie dem Buchstaben des Korrespondenzprinzips entgegen zu sein scheint. Tatsächlich schließt es eine Verletzung der ursprünglichen Bohrschen Hypothese in sich; daß nämlich im Gebiet großer Quantenzahlen die statistischen Ergebnisse der Quantenübergänge asymptotisch mit den Voraussagen der klassischen Theorie übereinstimmen. Angesichts des Heisenbergschen Schemas für die Ableitung der Summationsregeln aus dem Korrespondenzprinzip ist der von Fowler und Dieke unternommene Schritt sowohl natürlich als auch bei oberflächlicher Betrachtung einleuchtend. Überdies sprechen auch viele der vorhandenen experimentellen Daten zu seinen Gunsten. Aber dieser Schritt scheint dem Verfasser ein viel ernsteres Verlassen der früher angenommenen Ideen zu bedeuten, als die Anwendung der Summationsregeln auf Linienspektren. Es wäre sehr übereilt, das Ergebnis exakter Messungen der relativen Intensitäten für Bandenlinien vorhersagen zu wollen; aber ehe sie weitere experimentelle Bestätigung findet, dürfen wir die Theorie von Fowler und Dieke wohl mit einigem Mißtrauen betrachten.

Cambridge, Mass. Jefferson Physical Laboratory, Harvard University, 9. September 1925.

Die Herleitung des Ampèreschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen.

Von **Georg Siemens** in Essen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. November 1925.)

Mit dem Ausdruck „Ampèresches Gesetz“ sollen kurz die Beziehungen bezeichnet werden, welche die ponderomotorischen Kräfte zwischen einem magnetischen Felde und einer Strombahn angeben. Es bildet gewissermaßen das Gegenstück zum Coulombschen Gesetz, das die entsprechenden Wirkungen zwischen zwei elektrischen oder magnetischen Mengen abbildet.

In einer früheren Arbeit [1]) war dargelegt worden, daß die Herleitung des Coulombschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen gegenüber der sonst gebräuchlichen Darstellungsweise gewisse didaktische Vorteile biete. Das gleiche gilt für die vorliegende Betrachtung; die unmittelbare Einführung des Maxwellschen Spannungsbegriffes gibt zweifellos eine deutlichere Vorstellung von den Zusammenhängen, als wenn man, wie es gewöhnlich geschieht, die ponderomotorischen Kräfte aus der Arbeit ableitet, die bei einer virtuellen Lagenverschiebung zwischen Stromleiter und Magnetfeld auftritt. Die im folgenden darzustellende Methode hat den weiteren Vorzug, daß sie mit den elementarsten mathematischen Mitteln arbeitet.

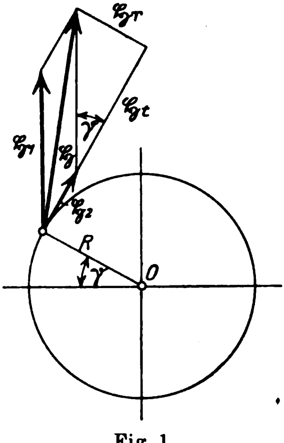


Fig. 1.

Um auf möglichst bequem zu übersehende Verhältnisse zu kommen, werde folgende Annahme gemacht (Fig. 1).

Ein kreiszylindrischer Leiter von beliebiger Länge sei so angeordnet, daß seine Projektion auf die Ebene der Zeichnung durch den Kreis mit dem Mittelpunkt 0 und dem Halbmesser R dargestellt werde. In ihm fließe ein zeitlicher unveränderlicher Strom mit der Intensität $\mathfrak{J}$ und der gleichmäßig über den Leiterquerschnitt verteilten Dichte $\mathfrak{i} = \frac{\mathfrak{J}}{R^2 \pi}$. Der Strom trete von vorn in die Zeichnungsebene hinein, so daß sein Feld

---

[1]) Siemens, Die Herleitung des Coulombschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen. ZS. f. Phys. **27**, 118 ff., 1924, Nr. 2.

mit der Intensität $\mathfrak{H}_2$ im Sinne des Uhrzeigers wirke. Außerdem bestehe ein „äußeres" Feld von der Intensität $\mathfrak{H}_1$, von dem feststehen soll, daß es in dem vom Leiter erfüllten Raume homogen sei und die Richtung der positiven Ordinatenachse habe. Außerhalb des Leiters sei das Feld auch vorhanden; über seinen dortigen Aufbau sei aber nichts festgelegt.

Beide Felder setzen sich zu einem resultierenden mit der Intensität $\mathfrak{H}$ zusammen, und dies muß der Träger der Kraftwirkungen zwischen dem Leiter und dem äußeren Felde sein. Der Satz von den Maxwellschen Spannungen besagt, daß in einem beliebigen Punkte eines Feldes mit der Feldstärke $\mathfrak{H}$ und der über den ganzen Raum konstant gedachten Permeabilität μ_k [1]) eine spezifische Zugspannung in der Richtung der Feldstärke von der Größe $p_{xx} = \frac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}^2$ und eine spezifische Druckspannung normal dazu von der Größe $p_{xy} = - \frac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}^2$ herrscht. Diese Spannungen sind bezüglich ihres ponderomotorischen Einflusses näher zu untersuchen.

1. Mit Rücksicht darauf, daß es zunächst unbestimmt erscheint, welchen Anteil, vom Leiter aus gesehen, Außenraum und Innenraum an den ponderomotorischen Wirkungen haben, werde versuchsweise ein Punkt P der Leiteroberfläche betrachtet. In diesem herrscht eine Feldstärke, wie aus dem Bilde abzulesen:

$$\mathfrak{H} = \sqrt{\mathfrak{H}_1^2 + \mathfrak{H}_2^2 + 2\, \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos \gamma}, \tag{1}$$

und dementsprechend ist die Maxwellsche Spannung

$$p = \pm \tfrac{1}{2} \mu_k (\mathfrak{H}_1^2 + \mathfrak{H}_2^2 + 2\, \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos \gamma), \tag{2}$$

die hiernach aus drei Summanden besteht.

Es fragt sich nun, ob alle drei Summanden ponderomotorisch wirksam sind. Offenbar ist das nicht der Fall: man braucht sich ja nur vorzustellen, daß einmal nur das Feld $\mathfrak{H}_1$ vorhanden, der Leiter also stromlos sei, dann ist die Maxwellsche Spannung

$$p_1 = \pm \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1^2,$$

oder daß nur der stromführende Leiter vorhanden sei, während das Feld $\mathfrak{H}_1$ fehlt, dann ist die Spannung

$$p_2 = \pm \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_2^2.$$

---

[1]) μ_0 absolute Permeabilität des Äthers, μ_k desgleichen des Mediums k, $\mu = \frac{\mu_k}{\mu_0}$ spezifische Permeabilität, μ_0 und μ_k sind dimensionierte Größen, μ eine dimensionslose Zahl.



In beiden Fällen kann von einer ponderomotorischen Wirkung keine Rede sein, das Hinzufügen dieser Summanden ändert also an der betrachteten Wirkung nichts. Es verbleibt als ponderomotorisch wirksame Spannung also nur der dritte Summand:

$$p_3 = \pm \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma. \tag{3}$$

2. Es entsteht nunmehr die Frage nach der Richtung dieser Spannung, die aus Gleichung (3) noch nicht hervorgeht. Man erkennt sie aber leicht, wenn man (s. Figur) die beliebig gerichtete Feldstärke $\mathfrak{H}$ in je eine radiale und tangentiale Komponente, bezogen auf den Kreis mit dem Mittelpunkt 0 zerlegt. Die radiale Komponente ist $\mathfrak{H}_r = \mathfrak{H}_1 \sin\gamma$ und die sich daraus ergebenden Zug- und Druckspannungen

$$p_R = \pm \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1^2 \sin^2\gamma. \tag{4}$$

Die tangentiale Komponente ist $\mathfrak{H}_t = \mathfrak{H}_2 + \mathfrak{H}_1 \cos\gamma$, und die daraus sich ergebenden Spannungen

$$p_T = \pm \tfrac{1}{2} \mu_k (\mathfrak{H}_2^2 + \mathfrak{H}_1^2 \cos^2\gamma + 2\,\mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma). \tag{5}$$

Für diese Spannungen gilt dasselbe, was bereits unter 1. festgestellt worden war; nur diejenigen Glieder, die beide Einzelfeldstärken $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{H}_2$ als Produkt enthalten, sind wirksam. In diesem Falle ist das

$$p_T = \pm \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma, \tag{6}$$

ist also identisch mit dem vorher für die überhaupt wirksame Spannung p_3 Gefundenen. Diese hat daher als positive Größe, d. h. als Zugspannung, den Wert

$$p_{Tt} = + \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma \tag{7}$$

und die Richtung der Tangente, und als negative Größe, d. h. als Druckspannung, den Wert

$$p_{Tr} = - \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma \tag{8}$$

und die Richtung des Radius.

3. Wäre diese Spannung über den ganzen Raum bzw. in der betrachteten Ebene konstant, so könnte sie niemals eine ponderomotorische Wirkung ausüben, ähnlich wie ein gleichmäßig in einem Gefäß verteilter Flüssigkeits- oder Gasdruck auf dieses nicht bewegend wirken kann. Einen derartigen Einfluß können immer nur Unterschiede in der Druckspannung ausüben. Um diese in vorliegendem Falle festzustellen, werde ein sehr kurzes Stück des Leiters, also eine dünne Scheibe, deren Grundfläche der betrachtete Kreis und deren Stärke einer sehr kleinen Längeneinheit gleich sei, betrachtet, und aus ihr eine sehr kleine Fläche

herausgegriffen normal zur Zeichnungsebene und normal zu einem Radius r, der mit der Abszissenachse den Winkel γ bilde. Die Projektion dieser Fläche auf die Ebene der Zeichnung ist die sehr kleine Strecke von der Länge $r\,d\gamma$, und die in ihr herrschende, radial gerichtete Druckspannung:

$$p_{Tr} = \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma = \mu_k \mathfrak{H}_1 \frac{r^2 \pi \mathfrak{i}}{2 r \pi} \cos\gamma = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 r \mathfrak{i} \cos\gamma. \qquad (9)$$

Das negative Vorzeichen ist hier fallen gelassen, da es in Gleichung (8) nur zur Charakterisierung der Spannung als Druckspannung eingeführt worden war.

Die Spannungsänderung an der betrachteten Stelle muß dann sein:

$$\vartheta_{Tr} = \frac{d}{d r}(p_{Tr}) = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{i} \cos\gamma, \qquad (10)$$

also nach den gemachten Annahmen eine Konstante, und zwar positiv mit wachsendem r. Die Druckspannung p_{Tr} wächst hiernach, im Kreismittelpunkt mit Null anfangend, proportional r, und es fragt sich, ob dies Anwachsen unbegrenzt weitergeht. Offenbar ist das nicht der Fall: man braucht nur über die Grenze zwischen „Innen"- und „Außenraum" hinauszugehen und zunächst einmal anzunehmen, daß $\mathfrak{H}_1$ dort den gleichen Wert habe wie im Innenraum, dann ist dort

$$p_{Tr} = \mu_k \mathfrak{H}_1 \frac{R^2 \pi \mathfrak{i}}{2 r \pi} \cos\gamma = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \frac{R^2 \mathfrak{i}}{r} \cos\gamma \qquad (11)$$

und

$$\frac{d}{d r}(p_{Tr}) = -\tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \frac{R^2 \mathfrak{i}}{r^2} \cos\gamma. \qquad (12)$$

Die Spannungsänderung erleidet also beim Passieren der Grenzfläche einen Sprung, indem sie zugleich ihr Vorzeichen wechselt, und die Druckspannung selbst findet hier ihr Maximum.

Integriert man sämtliche Spannungsänderungen vom Kreismittelpunkt bis zur Grenzfläche, also über den Halbmesser, so ergibt sich

$$\Theta_{Tr} = \int_0^R \vartheta_{Tr} d r = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{i} R \cos\gamma \qquad (13)$$

als gesamte radial in der Grenzfläche wirkende Druckspannung. Hiernach ist die Leiteroberfläche diejenige Fläche, in der die zum Innen- bzw. Außenraum zugehörigen Spannungsänderungen mit entgegengesetzten Vorzeichen aufeinandertreffen, also auch diejenige, in der die aus den

Spannungsänderungen resultierenden Kräfte jeweils aufeinander wirken, und da sie gleichzeitig geometrisch Innen- und Außenraum scheidet, so können diese Kräfte so angesehen werden, als ob sie mit den beiden Räumen, d. h. dem Leiter und seiner durch das Feld $\mathfrak{H}_1$ fixierten Umgebung, verbunden seien. Im Gleichgewichtszustand müssen sie entgegengesetzt gleich sein.

Eine entsprechende Betrachtung gilt für die tangential wirkende Zugspannung. Sie ist ebenfalls innerhalb des Leiters

$$p_{Tt} = \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 r \, \mathrm{i} \cos\gamma. \tag{14}$$

Die Spannungsänderung ergibt sich aus der Differentiation nach der (tangentialen) Richtung der Spannung:

$$\vartheta_{Tt} = \frac{1}{r} \frac{d}{d\gamma}(p_{Tt}) = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \, \mathrm{i} \sin\gamma. \tag{15}$$

Will man wieder wie oben die Gesamtwirkung auf die Grenzfläche beziehen, so hat man über den Halbmesser zu integrieren:

$$\Theta_{Tt} = \int_0^R \vartheta_{Tt} \, dr = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \, \mathrm{i} R \sin\gamma. \tag{16}$$

4. Hiernach kann man sich den Gesamteinfluß der ponderomotorischen Kräfte zwischen dem umgebenden Raum und dem betrachteten Leiterquerschnitt so vorstellen, als ob nur Spannungen in der Leiteroberfläche, der vorher erwähnten „Grenzfläche", vorhanden seien, nämlich eine radial wirkende Druckspannung

$$\Theta_{Tr} = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \, \mathrm{i} R \cos\gamma$$

und eine tangential wirkende Zugspannung

$$\Theta_{Tt} = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \, \mathrm{i} R \sin\gamma.$$

Diese Spannungen sind über die Grenzfläche zu integrieren, um die gesamte ponderomotorische Kraft auf die Grenzfläche und damit den Leiter selbst zu erhalten.

Zur bequemeren Integration werden beide Spannungen in je eine Komponente normal und parallel zur Feldstärke $\mathfrak{H}_1$, d. h. zur Ordinatenachse zerlegt:

$$\left.\begin{aligned}
\Theta_{Trx} &= \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \, \mathrm{i} R \cos^2\gamma, \\
\Theta_{Try} &= \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \, \mathrm{i} R \cos\gamma \sin\gamma, \\
\Theta_{Ttx} &= \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \, \mathrm{i} R \sin^2\gamma, \\
\Theta_{Tty} &= \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \, \mathrm{i} R \sin\gamma \cos\gamma
\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

und einzeln integriert. Die Einzelintegrationen ergeben:

$$\left.\begin{aligned}
P_{Trx} &= \int_0^{2\pi} \Theta_{Trx} R\, d\gamma = \tfrac{1}{2}\mu_k \mathfrak{H}_1\, \mathrm{i} R^2 \int_0^{2\pi} \cos^2\gamma\, d\gamma,\\
P_{Try} &= \int_0^{2\pi} \Theta_{Try} R\, d\gamma = \tfrac{1}{2}\mu_k \mathfrak{H}_1\, \mathrm{i} R^2 \int_0^{2\pi} \cos\gamma \sin\gamma\, d\gamma,\\
P_{Ttx} &= \int_0^{2\pi} \Theta_{Ttx} R\, d\gamma = \tfrac{1}{2}\mu_k \mathfrak{H}_1\, \mathrm{i} R^2 \int_0^{2\pi} \sin^2\gamma\, d\gamma,\\
P_{Tty} &= \int_0^{2\pi} \Theta_{Tty} R\, d\gamma = \tfrac{1}{2}\mu_k \mathfrak{H}_1\, \mathrm{i} R^2 \int_0^{2\pi} \sin\gamma \cos\gamma\, d\gamma.
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Nun ist

$$\int_0^{2\pi} \cos^2\gamma\, d\gamma = \Big[\tfrac{1}{4}\sin 2\gamma + \tfrac{1}{2}\gamma\Big]_0^{2\pi} = \pi,$$

$$\int_0^{2\pi} \sin^2\gamma\, d\gamma = \Big[-\tfrac{1}{4}\sin 2\gamma + \tfrac{1}{2}\gamma\Big]_0^{2\pi} = \pi,$$

$$\int_0^{2\pi} \cos\gamma \sin\gamma\, d\gamma = \int_0^{2\pi} \sin\gamma \cos\gamma\, d\gamma = \Big[\tfrac{1}{2}\sin^2\gamma\Big]_0^{2\pi} = 0.$$

Also sind

$$\left.\begin{aligned}
P_{Trx} &= \tfrac{1}{2}\mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{J},\\
P_{Try} &= P_{Tty} = 0,\\
P_{Ttx} &= \tfrac{1}{2}\mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{J}.
\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Die gesamte ponderomotorische Kraft auf das Leiterstück wirkt also in der Richtung der Normalen zur Feldstärke $\mathfrak{H}_1$, man kann sie sich je zur Hälfte aus einer Druck- und einer Zugspannung in der Oberfläche des Leiters zusammengesetzt denken, und sie ergibt auf die Längeneinheit des Leiters einen Wert von

$$P_{Tx} = \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{J}. \tag{20}$$

Das positive Vorzeichen des Ausdrucks besagt, daß die auf den Leiter ponderomotorisch wirkende Kraft unter den gemachten Annahmen die Richtung der positiven Abszissenachse hat. Da $\mathfrak{H}_1$ sowohl wie $\mathfrak{J}$ gerichtete Größen sind, so wird P_{Tx} negativ, sobald e i n e von diesen beiden ihre Richtung, d. h. ihr Vorzeichen ändert.

Das Resultat gilt zunächst nur für den vorausgesetzten kreiszylindrischen Leiter. Da man sich aber jeden zylindrischen Leiter in eine sehr große Zahl von kleinen Kreiszylindern zerlegt denken kann, so ist es auch für Leiter von beliebig geformtem Querschnitt gültig unter der Voraussetzung, daß die gesamte, gleichmäßig verteilte Stromstärke der Summe der Einzelstromstärken in diesen Elementarzylindern entspricht.

Versuche über die Absorption der Höhenstrahlung im Wasser.

Von L. Myssowsky und L. Tuwim in Leningrad.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Oktober 1925.)

Im Sommer 1925 wurden Messungen der durchdringenden Strahlung an einer 19 m tiefen Stelle des Onegasees angestellt und die Abnahme der Strahlungsintensität bis 10 m Tiefe verfolgt. Aus den für fünf Tiefen gewonnenen Stromwerten erhält man eine Kurve, die nach Abzug eines konstanten Gliedes mit einer einfachen Exponentialkurve innerhalb 2 Proz. Versuchsfehler übereinstimmt. Der Absorptionskoeffizient, ermittelt aus dieser Kurve, ist 10 bis 11 mal kleiner als für γ-Strahlen des Ra C.

Wie bekannt, wurde die Höhenstrahlung während der Ballonfahrten von Hess[1]) und Kolhörster[2]) (1911 bis 1914) entdeckt und schon damals aus dem Höhenverlauf der Strahlung ihre große Härte erkannt; es wurde sogar ein bestimmter Wert für den Absorptionskoeffizienten angegeben[3]), nämlich $5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ für Wasser.

Jedoch die ersten zuverlässigen[4]) Absorptionsversuche wurden erst 1923 angestellt. Im Frühling dieses Jahres arbeitete Kolhörster auf Seen bei 6 und 12 m Tiefe[5]). Sein Meßgerät wurde bis 4.4 und 5,0 m versenkt. Er erhielt dabei für μ_{H_2O} den Wert $2 \cdot 10^{-3}$. Im Sommer 1923 wurde dann von Kolhörster in einem Alpengletscher 3500 m über dem Meeresniveau der Absorptionskoeffizient in Eis bestimmt, wobei die größte Dicke der Abschirmung über 15 m betrug[6]); μ_{H_2O} ergab sich gleich $2{,}7 \cdot 10^{-3}$.

Dagegen konnte Millikan[7]) im Herbst 1923 auf dem Gipfel des 4300 m hohen Pikes Peak keine relative Änderung der durch einen Schneesturm hervorgerufenen Strahlungsabnahme bemerken, als er seinen Apparat mit 5 cm Blei umgab. Außerdem wurde dort in besonderen

---

[1]) Phys. ZS. **14**, 610, 1913.

[2]) Abh. d. Naturf. Ges. Halle (N. F). Nr. 4, 1914, Kolhörster, Wigand, Stoye.

[3]) v. Schweidler, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 411.

[4]) Siehe z. B. Phys. ZS. **25**, 445, 1924.

[5]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1923, S. 366.

[6]) Ebenda.

[7]) Nature, 26. Juli 1924, S. 142. „Atoms and Ethereal Radiations".

Messungen ein Wert für den Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung von der Größenordnung gewöhnlicher γ-Strahlen radioaktiven Ursprungs gefunden.

Wie aus dieser kurzen Übersicht folgt, können wir zurzeit noch keine klare Vorstellung über die Härte der Höhenstrahlung erhalten, und deshalb scheint es uns, daß weitere in verschiedener Weise angestellte Absorptionsversuche erwünscht seien.

Bei solchen Versuchen, die heutzutage fast ausschließlich im Freien bei stark veränderlichen Verhältnissen ausgeführt werden müssen, sind a priori zahlreiche Fehlerquellen möglich, auf deren Erkennung und Beseitigung bei quantitativen Messungen größtes Gewicht gelegt werden muß. Im Zusammenhang damit seien einige Vorteile, die der Gebrauch des Wassers bei Absorptionsversuchen mit Höhenstrahlung mit sich bringt, hervorgehoben: die dabei vorkommenden Längen sind genügend groß im Vergleich mit den Dimensionen des Elektroskops, um Fehler bei ihrer Abmessung vernachlässigen zu können; im Gegenteil zu Blei und Eis[1]) sind bei Wasser Unregelmäßigkeiten der Dichte bei beliebiger Dicke der Abschirmung unmöglich.

Das benutzte Elektroskop Nr. 5050 war nach Kolhörster von der Firma Günther & Tegetmeyer verfertigt[2]). Das einzige, woran wir erinnern wollen, ist die Befestigung des Fadensystems, welches in diesem Apparat unmittelbar am Tubus des Mikroskops angebracht ist, so daß „die stärksten Biegungen“ der Wände ohne Einfluß auf die Angaben sein müssen. Bei den Proben mit einem schwachen Radiumpräparat stellte sich heraus, daß unser Elektroskop zweier Empfindlichkeiten fähig ist, wobei der Übergang sprungweise und immer infolge eines Stoßes geschieht. Das Verhältnis der beiden Empfindlichkeiten hat sich unter allen Umständen als gleich erwiesen, nämlich gleich $1{,}40 \pm 0{,}02$. Analoge Versuche mit geneigtem Instrument ergaben, daß wegen der geringen Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Neigung (bei 90° Neigung ändert sich die Empfindlichkeit um 5 Proz.) auf dem See immer richtige Resultate erhalten werden können, wenn man jedesmal an beiden Fäden abliest.

Dabei lassen sich Veränderungen der Neigung als Unregelmäßigkeiten ganz bestimmter Art [scheinbare Änderungen des wahren Geschwindigkeitsverhältnisses (+ 1,03) in der Bewegung der einzelnen Fäden]

---

[1]) Siehe z. B. Anm. 5, S. 299.
[2]) Die ausführliche Beschreibung s. ZS. f. Instrkde. **44**, 347, 1924.

leicht erkennen, und dabei mögliche Täuschungen in den Stromangaben restlos ausschalten [1]).

Endlich seien noch unsere Untersuchungen über die Abhängigkeit der Angaben des Elektroskops von der Temperatur [z. B. infolge Isolationsstörungen [2])] erwähnt. Das Instrument wurde im Laboratorium 1. von einer Salzeismischung umgeben, $t = -18^0$ C; 2. in Wasser mit Eis gesenkt, $t = +4^0$ C; 3. in Wasser von Zimmertemperatur, $t = +21^0$ C. In allen Fällen waren die Angaben innerhalb 2 Proz. dieselben, eine Abweichung, deren Größe durch Versuchsfehler erklärbar ist.

Die Messungen der durchdringenden Strahlung am Onegasee fanden während drei Tagen Ende Juli 1925 im Golf von Petrosawodsk, $^1/_2$ km nördlich von der Insel Loy und etwa ebenso weit vom Ufer entfernt, statt. Die Seetiefe an diesem Ort betrug $19 \pm {}^1/_2$ m. Diese für unsere Versuche sehr geeignete Stelle wurde uns von der Onegaexpedition des Hydrologischen Instituts in Leningrad angegeben. Das Wetter war uns nicht günstig, so daß viele Messungen nach 50′ bis $1^h 20'$ abgebrochen werden mußten. Da aber alle ruhigen Augenblicke ausgenutzt wurden, gelang es uns, außer kürzeren Messungen, das Instrument ununterbrochen in jeder Tiefe 2 Stunden zu halten. Die Versenkung geschah von einem verankerten Fischerboot aus mit Hilfe eines Seils; ein passendes Gegengewicht, am unteren Deckel des Elektroskops mittels eines anderen 7 m langen Seils ein für allemal befestigt, bürgte dafür, daß das Instrument bei allen Versenkungen dieselbe, dabei fast unmerkliche Neigung behielt.

Um der größeren Genauigkeit willen lasen wir fast bei allen Versenkungen beide, und zwar einige Male in kurzen Zeitintervallen vor und nach jeder Versenkung ab. Die Dauer des Senkens und Hebens des Apparats wurde für jede Tiefe mit einer Stoppuhr bestimmt: die Verweilzeit des Apparates über Wasser (Auf- und Absetzen der Kappen) zwischen sukzessiven Ablesungen betrug höchstens 3′ 20″; die Geschwindigkeit der Bewegung im Wasser im Mittel 23 cm/sec. Eine entsprechende

[1]) Bei der Neigung erfahren die Fäden eine vom Potential unabhängige Translation, begleitet von einer geringen relativen Verschiebung, welche eine experimentell gefundene Funktion $f(s)$ der Translation s ist; die wirklichen Geschwindigkeiten sind v und $1{,}03\,v$. Wir haben zwei Paare Ablesungen bei verschiedenen Neigungen: (a, b), (c, d) ausgeführt. Aus den Gleichungen

$$c = a - v - s + f(s); \quad d = b - 1{,}03\,v + s$$

sind s und v leicht zu bestimmen.

[2]) Phys. Rev. **16**, 349, 1920.



Korrektur wurde eingeführt. Die Tiefen wurden vor und nach jeder Versenkung am Seile gemessen, wobei die Unterschiede höchstens 4 cm betrugen. Die Temperatur schwankte nach den Messungen des Hydrologischen Instituts zwischen $+ 20^0$ C an der Oberfläche und $+ 6^0$ C in der Tiefe.

Nach dem über die beiden Empfindlichkeiten Gesagten können, während der Apparat versenkt ist, keine Empfindlichkeitsänderungen vorkommen, obgleich, selbstverständlich, bei verschiedenen Messungen die Möglichkeit verschiedener Empfindlichkeiten immer im Auge behalten werden muß. So stellte sich heraus, und zwar wegen des großen Unterschiedes zwischen den beiden Empfindlichkeiten eindeutig, daß an den drei Tagen bei allen Versenkungen das Instrument mit derselben Empfindlichkeit, und zwar der größeren, arbeitete, der Oberflächenwert dagegen bei beiden Empfindlichkeiten gewonnen wurde, wobei die zwei Reihen Messungen in Volt vollständig übereinstimmten.

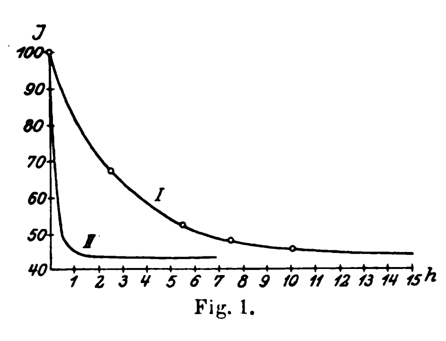


Fig. 1.

Die Resultate unserer Versuche sind in der Tabelle enthalten und in der Zeichnung abgebildet. Auf der Abszissenachse sind die Tiefen h in Meter aufgetragen, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Stromstärken J in willkürlichen Einheiten. Die Angaben der Tabelle sind durch die Kurve 1 verbunden. Die Vergleichskurve 2 ist in der Annahme gezeichnet, daß die gesamte durchdringende Strahlung über dem See aus γ-Strahlen RaC und ThD ($\mu_{H_2O} = 3{,}6 \cdot 10^{-2}$) besteht.

Die Messungsergebnisse.
(Onegasee, 30. Juli bis 1. August 1925.)

h	J
0	100
2,50	67 ± 1.
5,50	53
7,50	48
10,00	46

Es stellte sich heraus, daß alle von uns gemessenen Stromstärken und Tiefen der Gleichung $Y = J_\infty + (J_0 - J_\infty)\, e^{-\mu x}$ genügen, wo

$Y = J$, $x = 100\,h$ ist, wobei $J_\infty = 44 \pm 1$, $\mu_{H_2O} = (3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ angenommen wird.

Die erhaltene Kurve 1 ist am leichtesten durch die harte Ätherstrahlung erklärbar. Es bleibt aber immer die Möglichkeit, den Verlauf dieser Kurve auch als Resultat der Wirkung der sekundären Strahlen Swannscher[1]) Elektronen zu interpretieren. Absorptionsversuche können unserer Meinung nach keine bestimmte Antwort auf die Frage geben, ob sich der gemessene Absorptionskoeffizient auf die Äther- oder auf die Korpuskularstrahlung bezieht. Dazu eignen sich nur Versuche, bei denen der Unterschied zwischen den beiden Strahlungsarten klar hervortritt. Einige solcher Versuche sind jetzt in Vorbereitung.

Zum Schluß sprechen wir den wissenschaftlichen Mitarbeitern des Hydrologischen Instituts in Leningrad, Herrn W. Davydoff für die Angabe des Ortes und Herrn W. Matweieff für die Hilfe bei der Organisation der Beobachtungen, unseren innigsten Dank aus.

Leningrad, Radiuminst. d. Akad. d. Wissensch., 16. Okt. 1925.

[1]) Phil. Mag. (6) **47**, 306—319, 1924; Journ. Frankl. Inst. **188**, 603—604, 1919.

Zur Frage der Beziehung zwischen der chemischen Konstanten und den kritischen Größen von Normalflüssigkeiten.

Von **W. A. Holzschmidt** in Iwanowo-Wosnesensk (Rußland).

(Eingegangen am 13. November 1925.)

Die Gleichung von van der Waals $\frac{\lambda}{T_k} = \Phi(\tau)$, wo λ die molekulare Verdampfungswärme bei der reduzierten Temperatur $\tau = \frac{T}{T_k}$, T_k die kritische Temperatur, Φ eine Funktion, die für alle nicht assoziierten Flüssigkeiten gleich ist, bedeuten, führt zu folgenden Sätzen. — Die Differenz der Molekularwärmen des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit ist für alle Normalflüssigkeiten bei $T = 0$ konstant (4). Die chemische Konstante C wird durch die Formel $C = x - \frac{b}{R} \lg T_k + \lg p_k$ (6) ausgedrückt, wo x und b universelle Konstanten sind. — Auf Grund experimenteller Daten ist $x \sim 6{,}2$. b stellt die Differenz der Wärmen des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit bei $T = 0$ dar. Der annähernde Wert von $\frac{b}{R} = 1{,}75$. — Berechnungen nach Formel (6) ergeben Werte, die im guten Einklange mit den „konventionalen chemischen Konstanten" von Nernst stehen.

Wenn man in der van der Waalsschen Gleichung

$$\lg \frac{p}{p_k} = a\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$$

a als eine universelle Konstante annimmt, die weder von der Temperatur noch von dem Stoffe abhängt, so ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen der chemischen Konstante und dem kritischen Drucke:

$$\text{chem. Konstante} = a + \lg p_k.$$

Wie aber aus den Angaben von Nernst[1]) und Cederberg[2]) zu ersehen ist, ändert sich a mit der Temperatur und mit dem Stoffe.

---

[1]) W. Nernst, Theoret. Chem., 7. Aufl., S. 235.

[2]) J. Cederberg, Die thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten, Berlin 1916, S. 18.

Infolge Unstimmigkeiten zwischen der van der Waalsschen Gleichung und dem Experiment stellte Nernst[1]) eine andere Gleichung für die Spannung gesättigten Dampfes auf:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 1{,}75 \ln T - \frac{\varepsilon}{R} T + \text{const},$$

die, gestützt auf die empirische Formel

$$\lambda = (\lambda_0 + 3{,}5\, T - \varepsilon\, T^2)\left(1 - \frac{p}{p_k}\right)$$

und auf die Gleichung:

$$p\,(v - v') = RT\left(1 - \frac{p}{p_k}\right),$$

abgeleitet wird.

Durch Anwendung der Nernstschen Gleichung, die für große Temperaturintervalle zufriedenstellende Resultate liefert, ist man imstande, die chemische Konstante sowie die Größen λ_0 und ε zu berechnen.

Die letzteren können auch aus der Formel für die Verdampfungswärme erhalten werden.

Das Nernstsche Verfahren der Berechnung der chemischen Konstante stellt aber keine Verbindung zwischen ihr und den kritischen Größen her. Indessen kann man wohl annehmen, daß, insofern die kritischen Größen eine Funktion der drei für die Substanz charakteristischen Konstanten sind, die chemische Konstante, die letzten Endes von ihnen abhängig ist, mit der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck in Verbindung stehen muß.

Cederberg[2]) hat versucht, einen solchen Zusammenhang herzustellen. Seinen Ausführungen liegt die Annahme zugrunde, daß in der Gleichung:

$$\lg \frac{p}{p_k} = F\left(\frac{T}{T_k}\right)$$

die Funktion F eine beliebige Gestalt haben kann, nur darf sie keine von der Temperatur unabhängigen Glieder enthalten. In solchem Falle wird die chemische Konstante gleich $\lg p_k$. Leider hat diese einfache Beziehung wohl einen praktischen, nicht aber einen theoretischen Wert, da ihr eine Begründung abgeht.

[1]) W. Nernst, l. c. S. 236.
[2]) J. Cederberg, l. c. S. 18.

Daß die Cederbergsche Formel für praktische Berechnungen anwendbar ist, was die von diesem Autor[1]) angeführten Beispiele bestätigten, sagt noch durchaus nichts zugunsten ihrer theoretischen Richtigkeit aus.

Nernst[2]) weist darauf hin, daß durch Änderung des Quotienten bei $\lg T$ in der Gleichung für die Dampfspannung etwas andere Werte für die chemische Konstante erhalten werden, die gleich gute Resultate ergeben, insofern, als verschiedene Interpolationsformeln ein und dieselbe Erscheinung wiedergeben können.

Die weiter unten mitgeteilte Ableitung der Beziehung zwischen der chemischen Konstante und den kritischen Größen stützt sich auf die van der Waalssche Theorie der übereinstimmenden Zustände und stellt daher eine spezielle Lösung dieser Frage dar, die nur im Falle nicht assoziierter Flüssigkeiten Anwendung haben kann. Es gibt viele Tatsachen, die nicht zugunsten der Anwendbarkeit der Lehre von den übereinstimmenden Zuständen sprechen, was auch völlig richtig ist, insofern wir diese Theorie für alle Substanzen ohne Ausnahme anwenden werden. Wir müssen aber andere Resultate erwarten, wenn wir uns auf Normalflüssigkeiten beschränken.

Es darf dabei nicht vergessen werden, daß die Abweichungen vom Experiment für verschiedene Folgerungen aus dieser Theorie nicht gleich sind.

Auch spielt dabei der Umstand eine Rolle, daß der betreffende Satz eine reine Folgerung aus der Lehre von den übereinstimmenden Zuständen sein kann, ohne irgendwelche Annahmen über die Struktur der Zustandsgleichung zu machen, abgesehen von den von Meslin[3]) gegebenen; oder aber der Zustandsgleichung kann irgend eine bestimmte Form verliehen werden, wie z. B. die van der Waalssche.

Als Beispiel der Zulässigkeit der Anwendung dieser Theorie der übereinstimmenden Zustände kann man folgendes anführen:

Die Regel von Eötvös, laut welcher der Temperaturquotient der Oberflächenspannung für alle Flüssigkeiten konstant ist, und welche für Normalflüssigkeiten genügend gut durch den Versuch bestätigt wird, ist eine Folgerung der erwähnten Theorie[4]).

---

[1]) J. Cederberg, l. c., 2. Teil.

[2]) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 112.

[3]) W. Nernst, Theoret. Chem. S. 226; C. R. **116**, 135, 1893.

[4]) Derselbe, l. c. S. 297.



Die Troutonsche Regel $\frac{\lambda_s}{T_s} \sim k$, die für k um 21 bis 22 schwankende Werte ergibt, stützt sich einerseits auf Versuchsergebnisse, wonach $\frac{T_s}{T_k} \sim$ const ist, und andererseits auf die Folgerung aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände:

$$\frac{\lambda}{T_k} = \Phi(\tau)\ ^{1)}.$$

Die Nernstsche Formel für die Dampfspannung geht aus der Gleichung $p(v - v') = RT\left(1 - \frac{p}{p_k}\right)$ hervor. Diese Gleichung, die für Fluorbenzol bestätigt ist, gilt nach Nernst[2]) allgemein, dank der Anwendbarkeit der Theorie der übereinstimmenden Zustände. Die Tatsache, daß die Prüfung der Konstanz der Größe a in der van der Waalsschen Gleichung $\lg \frac{p}{p_k} = a\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$ negative Resultate ergibt, darf nicht als eine nur geringe Anwendungsmöglichkeit der Lehre von den übereinstimmenden Zuständen betrachtet werden, da, wenn die Konstanz von a eine Folge dieser Theorie ist, die Funktion $\lg \frac{p}{p_k} = a\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$ selbst keineswegs mit der Theorie in Verbindung steht, und von van der Waals als eine rein empirische Beziehung gegeben worden ist.

Außerdem hätte man sich bei der Prüfung dieser Funktion auf die Normalflüssigkeiten beschränken müssen, wobei selbst diese empirische Formel nicht allzu schlechte Resultate liefert. So z. B. gehören von den von Nernst[3]) gegebenen elf Kurven die zwei eng aneinanderliegenden dem Fluorbenzol und dem Äther an. Die anderen Flüssigkeiten sind entweder assoziiert oder zu wenig untersucht, um etwas Bestimmtes über ihre Assoziationsfähigkeit aussagen zu können.

Die angeführten Betrachtungen lassen den Schluß zu, daß die Anwendung der Theorie von den übereinstimmenden Zuständen zur Lösung von Fragen nicht assoziierter Flüssigkeiten durchaus statthaft ist.

Zur Herstellung einer Verbindung zwischen der chemischen Konstante und den kritischen Größen gehe ich von der Beziehung aus:

$$\frac{\lambda}{T_k} = \Phi(\tau), \tag{1}$$

[1]) Van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes I, S. 147.

[2]) W. Nernst, l. c. S. 236.

[3]) Derselbe, l. c. S. 235.

wo τ die reduzierten und T_k die kritischen Temperaturen, und Φ eine Funktion ist, die für alle Normalflüssigkeiten gleich ist.

Die Funktion $\frac{\lambda}{T_k}$ finden wir in der Gleichung von Clausius-Clapeyron:

$$\lambda = \frac{R T^2}{p} \frac{dp}{dT},$$

wenn wir diese durch Einführung von

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k} \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\partial p}{\partial \pi} \frac{\partial \pi}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial T}$$

umgestalten, wo

$$\frac{\partial p}{\partial \pi} = p_k \frac{\partial \tau}{\partial T} = \frac{1}{T_k}.$$

Wir erhalten dann:

$$\frac{\lambda}{T_k} = \frac{R \tau^2}{\pi} \frac{d\pi}{d\tau} \quad \text{oder} \quad d \ln \pi = \left(\frac{\lambda}{T_k}\right) \frac{d\tau}{R\tau^2} = \frac{\Phi(\tau)}{R\tau^2} d\tau. \tag{2}$$

Die Funktion $\Phi(\tau)$ zerlegen wir in eine unendliche Reihe:

$$\Phi(\tau) = a + b\tau + c\tau^2 + \cdots, \tag{3}$$

wo a, b, c, ... universelle Konstante sind.

Durch Einsetzen für $\Phi(\tau)$ und τ:

$$\frac{\lambda}{T_k} = \Phi(\tau), \quad \frac{T}{T_k} = \tau,$$

bekommen wir:

$$\lambda = a T_k + b T + \left(\frac{c}{T_k}\right) T^2 + \cdots \tag{3a}$$

Aus der erhaltenen Gleichung ist zu ersehen, daß für alle Normalflüssigkeiten die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt durch das Produkt einer universellen Konstanten und der kritischen Temperatur ausgedrückt wird, und die Quotienten bei den zweiten Gliedern (b) der Reihe (3) für alle Flüssigkeiten gleich sind.

Um den physikalischen Sinn der Konstante b zu erhalten, benutzen wir die Gleichung[1]):

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - c,$$

wo C_p die molekulare Dampfwärme bei konstantem Druck, c die Molekularwärme der Flüssigkeit bedeuten.

---

[1]) W. Nernst, l. c. S. 59.

Wenn wir, wie üblich, die Beziehung zwischen Wärme und Temperatur durch folgende Reihen ausdrücken:

$$C_p = \alpha_1 + 2\beta_1 T + 3\gamma_1 T^2 + \cdots R,$$
$$c = \alpha_2 + 2\beta_2 T + 3\gamma_2 T^2 + \cdots,$$

so erhalten wir:

$$\lambda = \lambda_0 + (\alpha_1 - \alpha_2 + R)\,T + (\beta_1 - \beta_2)\,T^2 + \cdots$$
$$= a\,T_k + b\,T + \left(\frac{c}{T_k}\right) T^2 + \cdots$$

Selbstverständlich ist:

$$a\,T_k = \lambda_0, \quad b = \alpha_1 - \alpha_2 + R, \quad \frac{c}{T_k} = \beta_1 - \beta_2. \tag{4}$$

Somit führt die Theorie von den übereinstimmenden Zuständen zu dem Satze, daß die Differenz der Molekularwärmen des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkt für alle Stoffe konstant ist. Zu diesem Satze gelangte Nernst zuerst auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials; jetzt ist er auch theoretisch begründet worden.

Durch Einsetzen von (3) für die Funktion $\Phi(\tau)$ in Gleichung (2) und Integration bekommen wir:

$$\ln \pi = -\frac{a}{RT} + \frac{b}{R}\ln\tau + \frac{c}{R}\tau + \cdots x_1,$$

wo x_1 eine Integrationskonstante bedeutet, die ebenfalls wie die Funktion $\Phi(\tau)$ von dem Stoffe unabhängig ist.

Beim Übergang auf gewöhnliche Wärme- und Druckeinheiten p und T folgt dann

$$\ln p = -\frac{a\,T_k}{RT} + \frac{b}{R}\ln T + \frac{c}{R\,T_k}\,T + \cdots$$
$$+ \left[x_1 - \frac{b}{R}\ln T_k + \ln p_k\right]. \tag{5}$$

Ein Vergleich der erhaltenen Formel mit der gewöhnlichen

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2 + R)}{R}\ln T + \frac{\beta_1 - \beta_2}{R}\,T + \cdots [i + \ln R],$$

ergibt

$$i + \ln R = x_1 - \frac{b}{R}\ln T_k + \ln p_k,$$

und nach Übergang zu den dekadischen Logarithmen:

$$\frac{i + \ln R}{2{,}303} = C = x - \frac{b}{R}\lg T_k + \lg p_k. \tag{6}$$

Somit haben wir in Formel (6) einen Zusammenhang zwischen der chemischen Konstante C und dem kritischen Drucke und der kritischen Temperatur hergestellt.

Es bleibt nur noch übrig, die Größen b und x zu ermitteln, um C für beliebige Normalflüssigkeiten durch die kritischen Größen zu bestimmen.

Eine ideal genaue Bestimmung dieser Größen auf Grund der Gleichung (5) ist unmöglich, da letztere in Form einer unendlichen Reihe vorliegt.

Wenn wir uns aber mit dem dritten Gliede begnügen, so wird die Gleichung (5) mit der von Nernst gegebenen identisch. In solchem Falle ist $\frac{b}{R} = 1{,}75$. Theoretisch kann man $\frac{b}{R}$ gleich 2,5 annehmen, sobald aber die Gleichung (5) durch eine Näherung ersetzt wird, liegt es ganz in der Natur der Sache, daß alle Konstanten ihre Werte um einen kleinen Betrag ändern.

Nernst führt noch einige Gründe an, aus welchen der Wert 1,75 einen Vorzug vor dem theoretischen 2,5 hat[1]).

Die Größe x kann man in solchem Falle auf Grund der Gleichung (6) aus einer oder mehreren chemischen Konstanten von Nernst ermitteln, indem man selbstverständlich von solchen für nicht assoziierte Flüssigkeiten ausgeht.

In der Tabelle chemischer Konstanten von Nernst[2]) sind drei Normalflüssigkeiten: Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, mit den Konstanten gleich 3,0 bzw. 3,2 bzw. 3,1 enthalten. Von diesen Werten ausgehend, finden wir für x die Werte 6,13 bzw. 6,24 und 6,25. Ich nehme den mittleren Wert und begnüge mich mit der ersten Dezimale $x = 6{,}2$.

Der endgültige Ausdruck für die chemische Konstante irgend einer Normalflüssigkeit ist dann

$$C = 6{,}2 - 1{,}75 \lg T_k + \lg p_k. \tag{7}$$

Die Tabelle 1 enthält die für die nach Formel (7) sowie die nach der angenäherten Nernstschen Gleichung

$$C = 0{,}14 \frac{\lambda_s}{T_s}$$

berechneten Werte.

---

[1]) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 109.

[2]) Derselbe, l. c. S. 112.



Tabelle 1.

	$C_6H_5CH_3$	$(CH_3)_2CO$	$CHCl_3$	C_6H_6 [1]	$(C_2H_5)_2O$ [1]
λ_s	7990	7270	7080	$\frac{\lambda_s}{T_s}$	$\frac{\lambda_s}{T_s}$
T_s	383,5	329,4	334,3	= 21,2	= 21,1
T_k	593,7	505,9	536	561,6	466,9
p_k	41,6	52,2	53,8	47,9	35,6
ber. n. Nernst $C = 0{,}14 \frac{\lambda_s}{T_s}$	3,1	3,1	3,0	3,0	2,9
ber. n. Formel (7)	3,2	3,2	3,2	3,1	3,1

	C_6H_5F	CCl_4	$C_6H_5C_2H_5$	$CH_3COOC_2H_5$	$C_6H_5NH_2$ [1]
λ_s	7628	7100	8140	7782	$\frac{\lambda_s}{T_s}$
T_s	358,3	349,8	408,7	350,3	= 23,0
T_k	559,6	556,2	619,4	523,2	698,7
p_k	44,6	45,0	38,1	38,0	52,3
ber. n. Nernst $C = 0{,}14 \frac{\lambda_s}{T_s}$	2,9	2,8	2,8	3,1	3,2
ber. n. Formel (7)	3,0	3,0	2,9	3,0	2,9

Die Abweichungen zwischen den Werten beider Spalten liegen in den Grenzen derselben Genauigkeit, welche die nach der Nernstschen Formel berechneten Konstanten haben. So gibt z. B. Nernst für CCl_4 den Wert 3,1 an. In der Tabelle 1 finden wir 2,8, berechnet für $\lambda_s = 7100$ und $T_s = 349{,}8$.

In der Tabelle 2 sind die Werte für $a = \frac{\lambda_0}{T_k}$ und $-c = \varepsilon T_k$ angeführt. Diese Beziehungen sind durch die Gleichung (4) gegeben. Für Benzol habe ich die Werte λ_0 und ε der Arbeit Barkers[2]) entnommen; für $CHCl_3$ und CCl_4 berechnete ich λ_0 und ε aus den Dampfspannungen, indem für die chemischen Konstanten die Werte 3,2 bzw. 3,1 genommen wurden. Die Werte für NH_3 und CO_2 wurden Brill und Falk entnommen[3]).

[1]) Nach Nernst, Theoret. Chem., S. 294.

[2]) Barker, ZS. f. phys. Chem. **71**, 237, 1910.

[3]) K. Jellinek, Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen, S. 77—79.

Tabelle 2.

	$CHCl_3$	C_6H_6	CCl_4	NH_3	CO_2
λ_0	8917	9120	9116	6580	4970
ε	0,02406	0,0228	0,02395	0,02785	0,03239
$a = \frac{\lambda_0}{T_k}$ . .	16,6	16,2	16,4	16,2	16,3
$-c = \varepsilon T_k$	12,9	12,5	13,3	11,3	9,8

Aus den Zahlen der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Konstanz der Größe a sogar für NH_3 und CO_2 besteht, für welche die Formel (7) bedeutende Abweichungen liefert.

Iwanowo-Wosnesensk (Rußland), Polytechn. Inst., Nov. 1925.

Über einige Gesetzmäßigkeiten für die Molekularwärmen nicht-assoziierter Flüssigkeiten und deren Dämpfe.

Von **W. A. Holzschmidt** in Iwanowo-Wosnesensk (Rußland).

(Eingegangen am 13. November 1925.)

Es wird ein Beweis erbracht, daß $c_p - c_v = k$, wo k für alle normalen Flüssigkeiten nur von deren reduzierten Temperaturen abhängt, nicht aber von der Natur der Substanz. — Das gleiche wird für die Differenz der Molekularwärmen der Flüssigkeit c_p und ihres Dampfes C_p bewiesen.

D. Tyrer fand[1], daß zwischen den Molekularwärmen bei bestimmtem Drucke und Volumen nicht-assoziierter Flüssigkeiten folgende empirische Beziehung bestehe:

$$c_p - c_v \sim k, \quad k = 10, \text{ wenn } T \text{ ungefähr } 0{,}6\ T_k.$$

Als Beispiele führt der erwähnte Autor nicht-assoziierte Flüssigkeiten: Benzol, Chloroform, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Chlorbenzol an. Drei assoziierte Flüssigkeiten: Wasser, Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff ergeben für k bedeutend kleinere Werte.

Schulze[2]) berechnete $c_p - c_v$ für eine große Anzahl von Flüssigkeiten. Die Normalflüssigkeiten folgen der erwähnten Regel derart gut, daß Schulze den Gedanken aussprach, die Differenz $c_p - c_v$ als ein Kriterium, ob die gegebene Flüssigkeit eine normale sei, zu betrachten.

Eine analoge Beziehung wurde von Konowalow[3]) für die Wärmedifferenz des Dampfes bei einem bestimmten Volumen und der Flüssigkeit bei einem bestimmten Drucke festgestellt:

$$c_p - C_v \sim 14.$$

Soweit mir bekannt, wurde eine theoretische Begründung der Konstanz dieser Größen nicht erbracht, und ich halte es daher nicht für überflüssig, einen Beweis dafür zu liefern, daß die erwähnten Gesetzmäßigkeiten als eine Folgerung der Lehre von van der Waals von den übereinstimmenden Zuständen betrachtet werden muß.

---

[1]) ZS. f. phys. Chem. **87**, 176, 1914.
[2]) Phys. ZS. **26**, 153, 1925.
[3]) ZS. f. phys. Chem. **1**, 39, 1887.

Die Differenz der Molekularwärmen $c_p - c_v$ für Flüssigkeiten wird auf Grund der thermodynamischen Formel[1]) berechnet:

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}.$$

Nach Übergang zu den reduzierten Größen:

$$\tau = \frac{T}{T_k} \quad \pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{v}{v_k}$$

bekommen wir:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial v}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial T} = \frac{v_k}{T_k} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_\pi,$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial v}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \pi} \frac{\partial \pi}{\partial p} = \frac{v_k}{p_k} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \pi}\right)_\tau,$$

woraus folgt:

$$c_p - c_v = -\tau \frac{p_k v_k}{T_k} \frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_\pi^2}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \pi}\right)_\tau}. \tag{1}$$

Da aber $\frac{p_k v_k}{T_k}$ für alle normalen Flüssigkeiten gleich ist, und die Größen $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_\pi$ und $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \pi}\right)_\tau$ nur von τ und π und nicht von der Natur des Stoffes abhängen, so muß $c_p - c_v$ bei gleichen τ und π für alle normalen Flüssigkeiten gleich sein.

Um die Konstanz der Differenz $c_p - C_v$ zu beweisen, genügt es, den Beweis der Konstanz von $c_p - C_p$ zu erbringen.

Die Thermodynamik gibt folgende Formel[2]):

$$c_p - C_p = \frac{\lambda}{T} - \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda}{(v_g - v_f)} \left\{ \left(\frac{\partial v_g}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_f}{\partial T}\right)_p \right\}, \tag{2}$$

wo λ die molekulare Verdampfungswärme, v_g und v_f molekulare Volumina der dampfförmigen und flüssigen Phasen bedeuten.

Angenommen, es sei $\frac{\lambda}{T_k} = \Phi(\tau)$, wo die Funktion Φ von dem Stoffe unabhängig ist, so erhalten wir:

$$\frac{\lambda}{T} = \frac{\lambda}{T_k} \frac{1}{\tau} = \frac{\Phi(\tau)}{\tau};$$

---

1) M. Planck, Thermodynamik, S. 126.

2) M. Planck, l. c., S. 154.

bei gleichen τ ist für alle normalen Flüssigkeiten

$$\lambda = T_k \Phi(\tau).$$

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{\partial \lambda}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial T} = \Phi'(\tau)$$

ist unabhängig von der Substanz,

$$\frac{\lambda}{v_g - v_f} \left\{ \left(\frac{\partial v_g}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial v_f}{\partial T} \right)_p \right\} = \frac{T_k \Phi(\tau)}{v_k (\varphi_g - \varphi_f)} \frac{v_k}{T_k} \left\{ \left(\frac{\partial \varphi_g}{\partial \tau} \right)_\pi - \left(\frac{\partial \varphi_f}{\partial \tau} \right)_\pi \right\}$$

unabhängig von der Substanz.

Da alle Glieder auf der rechten Seite der Gleichung (2) keine die Substanz charakterisierenden Größen enthalten, ist die Größe $c_p - C_p$ bei gleichen reduzierten Temperaturen für alle normalen Flüssigkeiten gleich.

Iwanowo-Wosnesensk (Rußland), Polytechn. Inst., Nov. 1925.

Bemerkungen betreffs zweier Publikationen über Energieschwankungen[1]).

Von P. Ehrenfest in Leiden.

(Eingegangen am 25. November 1925.)

Mit freundlicher Genehmigung von Professor F. Zernike teile ich hier eine von ihm an mich gerichtete briefliche Bemerkung mit. Den Lesern meiner Note könnte diese Bemerkung nämlich helfen ein vielleicht richtigeres Bild zu formen über das Verhältnis meiner Note zu einer Untersuchung der Herren Ornstein und Zernike (1919) über denselben Gegenstand, als dies auf Grund von § 1 meiner Note möglich ist.

Herr Zernike schreibt mir: „... Soeben las ich Deine Arbeit in der Zeitschrift für Physik, worin im Beginn die Abhandlung von Ornstein und mir über denselben Gegenstand zitiert wird; aber nur bezüglich der Nicht-Additivität der Entropie. Es ist nicht zu sehen, daß der Verfasser auch den weiteren Inhalt unserer Abhandlung kennt, würde ich beinahe sagen. — Bei aller Würdigung Deiner deutlichen Darlegung — aber ist denn, abgesehen von der ganz besonderen Klarheit der Darstellung, überhaupt irgend etwas Neues darin — irgend etwas, was nicht schon durch Ornstein und mich berechnet war? — Aber darauf kommt es auch nicht soviel an. — Was ich dagegen arg in Deiner Note vermisse, das ist eine ausdrückliche Formulierung, wie etwa die folgende: Die Energieschwankungen der Strahlung geben also kein Argument für oder gegen die Lichtquanten. ...“

[1]) Ornstein u. Zernike, Energiewisselingen der zwarte straling en lichtatomen. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **28**, 280, 1919; P. Ehrenfest, Energieschwankungen im Strahlungsfeld oder Kristallgitter bei Superposition quantisierter Eigenschwingungen. ZS. f. Phys. **34**, 362, 1925.

Zur Quantentheorie der Strahlung.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 13. November 1925.)

§ 1. Übergangsscharen. Bohr hat mehrfach darauf hingewiesen, daß man den Quantenzuständen eines Atoms eine gewisse Unschärfe zuschreiben muß, weil man die elektrodynamische Reibungskraft der Strahlungsdämpfung bei der Festlegung der stationären Zustände vernachlässigt, um sie erst zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten zu verwenden. Im folgenden sollen nun einige Konsequenzen dieses Gedankens für die Grundpostulate der Bohrschen Theorie gezogen werden.

Nach den Versuchen von Bothe und Geiger, Compton und Simon darf wohl wieder angenommen werden, daß nicht die stationären Zustände, sondern die Übergänge selbst mit Strahlung verknüpft sind. Will man nun nicht kurzerhand alle Erfolge quasiwellentheoretischer und korrespondenzmäßiger Betrachtungen über Bord werfen, so kann eine Milderung der Lichtquantentheorie etwa durch folgende Behauptung versucht werden:

I. Der Übergang zur Zeit $t = 0$ in einem Atom induziert Übergänge in anderen Atomen nicht momentan, sondern mit abklingender Wahrscheinlichkeit auch zu Zeiten $t > 0$ (abgesehen von der Latenszeit).

Wegen der geringen Abklingungszeiten 10^{-7} bis 10^{-8} sec würde ein Unterschied gegenüber zeitlos wirkender Lichtquanten experimentell unmittelbar kaum feststellbar sein.

Die in I. formulierte Annahme kann man etwas weniger präzis ersetzen durch die Behauptung, daß

II. bereits der Emissionsakt eines einzelnen isolierten Atoms zu einer unscharfen d. h. nicht unendlich kohärenzfähigen „Spektrallinie“ führt, deren Breite durch die klassische Dämpfung berechenbar ist.

Bei quasiklassischer Auffassung wird die unscharfe Emission bei ν_0 als eine Schwingung dargestellt, welche sich nach Fourier in eine kontinuierliche Schar rein harmonischer Schwingungen ν auflöst, die den Hauptwert ν_0 umgeben. Jede einzelne dieser harmonischen Komponenten können wir dann einem Übergang zwischen zwei scharf definierten

Zuständen zuordnen, und erhalten als Äquivalent der unscharfen Spektrallinie gemäß I. und II. eine kontinuierliche Schar von Übergängen des einen Atoms, deren Struktur unten näher besprochen wird.

Dieser wie es scheint zwingenden Konsequenz von I. und II., daß die Zustandsänderungen in Übergangsscharen[1]) bestehen, hat man wohl deshalb oft keine Bedeutung zugeschrieben, weil die Schärfe der Spektrallinien eine viel auffallendere Eigenschaft als ihre Unschärfe ist. Die Unschärfe einer Spektrallinie ν_0 erstreckt sich aber in Wirklichkeit nicht nur auf den schmalen Bereich ihrer Halbwertsbreite, sondern, wie die Dispersion, Zerstreuung, Reflexion und Brechung fremden Lichtes $\nu \neq \nu_0$ zeigen, auf ein sehr viel weiteres Gebiet. Abweichungen des Brechungsindex n vom Wert 1 finden sich nämlich in einem sehr weit (eigentlich ∞ weit) gespannten Gebiet um ν_0, das wir Dispersionsbreite nennen wollen; nahe bei ν_0 hat die n-Kurve überdies eine im Vergleich zum übrigen Gebiet unverhältnismäßig große (durch die Dämpfung bestimmte) Erhebung, deren Basis für die Breite der „Spektrallinie“ ν_0 maßgebend ist. Dies zeigt aber nur, daß innerhalb der gesamten zugeordneten Übergangsschar der Hauptübergang ΔE_0 und seine unmittelbaren Nachbarn sozusagen zufälligerweise (nämlich wegen des zufällig sehr geringen Betrages der Strahlungsdämpfung) stark bevorzugte Gewichte besitzen, entsprechend der sehr großen Helligkeit der schmalen Spektrallinie ν_0 gegenüber den entfernteren Dunkelstellen ν. Will man aber zu einem Verständnis der Dispersion, Zerstreuung usw. kommen, so muß die Dunkelheit des übrigen Dispersionsgebiets nur als relativ angesehen werden, und die Nebenübergänge ΔE weit ab von ΔE_0 werden von prinzipieller Bedeutung für die Phänomene der Wechselwirkung eines Atoms ν_0 mit fremdem Licht ν.

Auf die Bedeutung der unscharfen Quantelung haben außer Bohr besonders Ehrenfest und Tolman[2]), ferner A. Smekal[3]) hingewiesen,

[1]) In dem Ausdruck Übergangsschar liegt eine Konzession an die gewöhnliche Vorstellung, ein „Übergang“ vermittele zwischen zwei scharfen „Zuständen“. Es sind aber, wie eben Bohr betont, die Zustände gar nicht scharf definiert, und dasselbe gilt dann von den Übergängen. Nur formal kann man den unscharfen Zustand aus „scharfen Zuständen“ im üblichen Sinne und den Übergang aus einer Schar von „scharfen Übergängen“ entstanden denken. Jedoch hat diese Zerlegung nach der hier vorgeschlagenen Auffassung keinen physikalischen Inhalt, und es wäre konsequenter, statt Übergangsschar wieder einfach Übergang zu sagen.

[2]) Ehrenfest und Tolman, Phys. Rev. **24**, 287—295, 1924. (Weak Quantization.)

[3]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **34**, 81, 1925. (Über metastationäre Atom- und Molekülzustände.)

und R. Becker[1]) hat in seiner Quantentheorie der Dispersion Gewichte der Nebenzustände quantitativ angegeben. Der Unterschied zwischen jenen und der vorliegenden Untersuchung besteht aber darin, daß dort die einzelnen Zustandsänderungen eines Atoms als scharfe Übergänge zwischen Nichtquantenzuständen aufgefaßt werden, hier dagegen, entsprechend I. und II., jede Zustandsänderung selbst bereits als ein Kontinuum von scharfen Übergängen, d. h. als Übergangsschar, aufgefaßt wird.

§ 2. Spontane Emission. Um die Übergangsschar, die der unscharfen Spektrallinie eines Atoms zugeordnet ist, näher kennenzulernen, stellen wir die spontane Emission des Atoms dar durch die abklingende Schwingung

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= 0 \text{ für } t < 0 \\ \mathfrak{E} &= \mathfrak{E}_0 e^{2\pi t\left(i\nu_0 - \frac{1}{\tau_0}\right)} \text{ für } t \geqq 0, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

die man als Repräsentanten der Feldstärke einer realen oder virtuellen gedämpften Strahlungsemission ansehen möge. Die unscharfe Spektrallinie (1) ist nun nach Fourier zusammengesetzt aus einer kontinuierlichen Schar von rein harmonischen Komponenten $\mathfrak{e}_\nu e^{2\pi i\nu t}$ in der Form

$$\mathfrak{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{e}_\nu e^{2\pi i\nu t} d\nu,$$

worin sich die Einzelamplituden $\mathfrak{e}_\nu$ berechnen zu

$$\mathfrak{e}_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}\, e^{-2\pi i\nu t} dt = \frac{1}{2\pi} \mathfrak{E}_0 \frac{1}{i(\nu - \nu_0) + \frac{1}{\tau_0}}. \quad (2)$$

Schreiben wir noch $\mathfrak{e}_\nu$ in der Form $|\mathfrak{e}_\nu| e^{i\delta_\nu}$, so hat für die einzelne harmonische Komponente die Intensität:

$$|\mathfrak{e}_\nu|^2 = \frac{1}{4\pi^2} \mathfrak{E}_0^2 \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{1}{\tau_0^2}}. \quad (3)$$

Ihr relatives Gewicht g_ν ist dann gleich

$$g_\nu = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{\tau_0}}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2}, \text{ wobei } \int_0^\infty g_\nu\, d\nu = 1. \quad (3')$$

Quantentheoretisch entspricht der unscharfen Spektrallinie (1) nach unserer Auffassung eine Übergangsschar eines Atoms, oder im üblichen Sinne

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. 27, 173, 1924. (Über Absorption und Dispersion in Bohrs Quantentheorie.)

eine Schar von scharfen Übergängen $\varDelta E$ vieler Atome, deren Einzelglieder mit „Gewichten" an der Schar beteiligt sind, die proportional (3′) sind, wenn dort ν und ν_0 ersetzt werden durch:

$$\nu = \frac{\varDelta E}{h}, \quad \nu_0 = \frac{\varDelta E_0}{h}. \tag{4}$$

Maximales Gewicht haben dabei diejenigen Nebenübergänge der Schar, die nahe bei dem Hauptübergang $\varDelta E_0$ liegen, der zwischen zwei quantentheoretisch ausgezeichneten Zuständen E_0^a und E_0^e vermittelt. Die relativen Gewichte der Nebenübergänge sind nach (3′) wesentlich durch $1/\tau_0$ bestimmt, auch in großer Entfernung von ν_0. Für τ_0 ist, falls das Atom isoliert spontan strahlt, die klassische Abklingungszeit der Strahlungsdämpfung einzusetzen; bei Stoßdämpfung verkürzt sich aber τ_0 wesentlich, und auch die Gewichtsverteilung (3′) wird dann verzerrt.

Obwohl wir damit in den Rahmen der alten Auffassung zurückfallen, wollen wir doch die durch (3) und (4) gegebene Übergangsschar durch folgende Vorstellung fixieren. Das Atom besitzt außer den Quantenenergien E_0 als Hauptwerten noch ein Kontinuum von Nebenwerten E. Dieselben Differenzen $\varDelta J$ der Wirkungsgrößen, welche zwei Hauptwerte E_0^a und E_0^e trennen, liegen auch zwischen je zwei anderen Werten E^a und E^e des Kontinuums. Wir können so dem Sprung $\varDelta J$ ein ganzes Kontinuum von Wertepaaren E^a und E^e zuordnen, mit konstanten Differenzen $\varDelta E = E^a - E^e = \varDelta E_0 = E_0^a - E_0^e$ befindet. Gewöhnlich mögen nun, wenn sich das Atom „im Zustand E^a" befindet, die um E_0^a gruppierten Werte E^a fortwährend unendlich schnell durchlaufen werden mit relativen Verweilzeiten, die ihren Gewichten entsprechen. Analoges gelte, wenn sich das Atom „im Zustand E^e" befindet. Ein spontaner Übergang $\varDelta J$ sei jetzt dadurch gekennzeichnet, daß das Atom die beiden Werte eines der oben beschriebenen Wertepaare E und E^e gleichzeitig einnimmt und dann noch das ganze Kontinuum der Wertepaare unendlich schnell durchläuft mit relativen Verweilzeiten, die durch (3′) gemessen sind. Natürlich darf hierin nichts weiter als ein unrationeller Versuch gesehen werden, die Übergangsschar (3′) mit Begriffen der hier gerade aufzugebenden Vorstellung scharf definierter Zustände zu beschreiben.

§ 3. Induzierte Strahlung. Die Wirkung eines spontanen Übergangs des Atoms A auf ein Atom B wird dann halb statistisch, halb kausal in Erscheinung treten. Statistisch insofern, als die in B induzierte Übergangsschar entweder vollständig oder gar nicht zur Ausführung kommt; nur wenn viele Atome B da sind, wird ein gewisser

Prozentsatz vollständiger Übergänge existieren. Kausal insofern, als die Fähigkeit der Übergangsschar A, in B ebenfalls eine Übergangsschar wahrscheinlich zu machen, zeitlich abklingt und im wesentlichen auf die Dämpfungszeit τ_0 von A beschränkt ist. Diese Zeit ist übrigens so kurz ($\approx 10^{-8}$ sec), daß man in den meisten Fällen Koinzidenz von Ursache und Wirkung feststellen wird.

Im einzelnen können wir uns die Wechselwirkung zwischen A und B auch vermittelt denken durch virtuelle Oszillatoren und die von ihnen ausgehende virtuelle Strahlung. Während aber Bohr, Kramers und Slater jedem Quantenzustand von A einen Oszillator ν_0 (bzw. eine diskrete Zahl harmonischer Oszillatoren $\nu_0\ \nu_0'\ \nu_0'' \ldots$) zuordnen, möchten wir jedem Übergang ν_0 von A eine kontinuierliche Schar von harmonischen virtuellen Oszillatoren ν mit den durch (2) gegebenen relativen Amplituden zuordnen; denn nur die aus ihnen zusammensetzbare Schwingung (1), zur Zeit $t = 0$ beginnend, ist zu physikalisch-kausaler Wirkung während $t > 0$ fähig, während eine rein harmonische Schwingung ν_0, von $t = -\infty$ bis $+\infty$ dauernd, physikalisch ein Unding ist.

Kommt nun die eben beschriebene Übergangsschar in B wirklich zustande, d. h. hat B nach dem Übergang seine Zustandsschar E^e mit E^a vertauscht, so ist B Quelle (virtueller) unscharfer Wellen mit dem Hauptwert ν_0 geworden. Es soll aber eben nur dann eine solche sekundäre Strahlung von B ausgehen, wenn B die beschriebene Übergangsschar wirklich ausführt, was halb kausal, halb statistisch (s. oben) eintreten oder auch nicht eintreten wird.

Zum Schlusse sei betont, daß wir auf die Einzelheiten des hier vorgeschlagenen Bildes weniger Wert legen als auf die Feststellung der Alternative:

Entweder ist die Zustandsänderung eines einzelnen Atoms mit der Emission einer mathematisch scharfen, d. h. ∞ kohärenzfähigen Spektrallinie ν_0 verknüpft; dann kann die Zustandsänderung in einem Sprunge zwischen zwei scharfen Quantenzuständen $\Delta E_0 = h\nu_0$ bestehen, und die Strahlung übt dann von $t = -\infty$ bis $+\infty$ dauernde oder Momentanwirkungen aus (Lichtquantentheorie). Oder, was durch die Korrespondenz zur klassischen Strahlungsdämpfung näher liegt, jedes einzelne Atom sendet bereits eine unscharfe Spektrallinie aus; dann kann die zugeordnete Zustandsänderung nur in einer (simultanen) kontinuierlichen Schar von Übergängen [1]) bestehen, unter denen außer dem Haupt-

[1]) Siehe Fußnote 1, § 1.



quantenübergang $\Delta E_0 = h\nu_0$ auch noch diejenigen Nebenübergänge $\Delta E = h\nu$ wesentlich zu berücksichtigende relative Gewichte (3′) haben, die in die „Dispersionsbreite“ der Spektrallinie, d. h. zum Teil weit außerhalb der Linienhalbbreite, fallen.

Born und Jordan[1]) haben dem Gedanken Ausdruck verliehen, daß die momentanen Phasen der atomaren Elektronenbewegungen als prinzipiell unbeobachtbare Größen in den wahren Naturgesetzen keinen Platz haben. Wir möchten hier noch einen Schritt weitergehen und behaupten, daß auch scharfe Zustandsenergien von Quantenzuständen zu diesen Größen gehören; denn definiert und prinzipiell beobachtbar wären nach obigem nur die Eigenschaften der „Zustandsscharen“; nur formal kann man sie (ebenso wie die scharfen Zustände durch Angabe ihrer Momentanphasen) als Zusammensetzung scharfer Zustände veranschaulichen, wobei die Hauptzustände und ihre Nachbarn für gewisse Erscheinungen (Linienhalbbreite) besondere Bedeutung haben, während für andere Phänomene (Dispersion usw.) auch die weiter entfernten Komponenten der Schar wesentliche Berücksichtigung erfordern. Im Gegensatz zu anderen (l. c.), welche die einzelnen Haupt- und Nebenzustände für sich als realisierbar (und beobachtbar) ansehen, möchten wir aber als „Zustand“ und „Übergang“ des einzelnen Atoms bereits nur die Zustandsschar und die Übergangsschar gelten lassen, um nicht (siehe obige Alternative) der extremsten Lichtquantentheorie zu verfallen, die ja bisher bei dem Problem der Interferenz versagt hat[2]).

---

[1]) Born und Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 479, 1925.

[2]) Wenn z. B. G. Wentzel (ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924) den Versuch macht, die Superposition statt Addition von Wellenenergien „in die Sprache der Quantentheorie zu übersetzen“ als eine Superposition statt Addition der Wahrscheinlichkeiten, mit denen Lichtquanten auf verschiedenen Wegen von Q nach P gelangen können, so muß dies wegen der darin liegenden Koppelung von Ereignissen, welche zeitlich weit getrennt sein können, als verfehlt angesehen werden. Nach Wentzel soll z. B. in P ein dunkler Interferenzstreifen entstehen, weil die zwei Wege l_1 und l_2, S_1 und S_2 nach P hin einen Gangunterschied ($\lambda/2 =$) $c\,h/2\,\varepsilon$ besitzen und deshalb beide keine Lichtquanten ε transportieren. Denkt man sich aber in die Mitte zwischen Q und P zur Zeit $t = 0$ plötzlich einen schwarzen Schirm eingeschaltet, der den Weg l_1 versperrt, l_2 aber offen läßt, so wird Q erst zur Zeit $t = l/2\,c$ davon etwas merken und dann mit der Emission von Lichtquanten auf l_2 nach P hin beginnen können, so daß P erst von $t = 3\,l/2\,c$ an aufgehellt wird. In Wirklichkeit wird aber die Aufhellung von P bereits zur Zeit $t = l/2\,c$ beginnen. Wentzels Theorie widerspricht also den einfachsten Erfahrungstatsachen.

Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten.

Von **Hermann Schüler** in Potsdam.

(Mitteilung aus dem physikalischen Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1925.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, neben Glimmentladungen von Gasen vor allen Dingen Glimmentladungen von reinen Metalldämpfen zu erzeugen. Es werden dabei die Leuchtgebilde (Linien, Banden, kontinuierliche Spektra) gleichzeitig unter verschiedenen Anregungsbedingungen beobachtet. Die dadurch hervorgerufenen Differenzierungen in den Spektrogrammen bedeuten bei der Analyse von Spektren eine wesentliche Erleichterung. So kann man z. B. zwischen Bogen- und Funkenlinien oder zwischen Singulett- und Triplettlinien unterscheiden. Die Versuchsanordnung erlaubt es weiter, das Leuchten von Molekülen zu beobachten, die durch Stöße zweiter Art angeregt worden sind. Ferner ist es eine Methode, die gewisse Rückschlüsse auf die Verweilzeiten in den angeregten Zuständen der Resonanzlinien gestattet; und schließlich lassen sich damit auf einfache Weise Starkeffekte von Gas- und Metallspektren erzeugen bei mittelstarken Feldern von 10000 bis 25000 Volt pro Zentimeter, die besonders für die Aufspaltung höherer Serienglieder geeignet sind.

Den experimentellen Grundstock der Paschenschen Arbeiten „über Bohrs Heliumlinien“ [1]) und die Funkenspektra des Aluminiums [2]) bildet die in der ersten Arbeit beschriebene Heliumlampe. Sie benutzt die Tatsache, daß bei einer Entladungsröhre mit kastenförmiger oder zylindrischer Hohlkathode ein intensives Leuchten im Innern der Kathode auftritt. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Paschen ist seinerzeit eine Untersuchung vom Verfasser [3]) über die elektrischen Eigenschaften dieser Entladungsform angestellt worden. Dabei wurden gelegentlich Beobachtungen gemacht, die ihrerseits die Anregung gegeben haben zu der im folgenden näher beschriebenen Entladungsröhre.

Um das Phänomen der Hohlkathode richtig anwenden zu können, muß zuerst der Grund erkannt sein, warum das Leuchten im Innern der Kathode und nicht außen auftritt. Die Vermutung, daß Ladungen auf der umgebenden Glaswand diesen Effekt hervorrufen könnten, bestätigt sich nicht; denn bei einer Entladungsröhre aus konzentrischen Zylindern (schematische Darstellung Fig. 1a), wo die Kathode vor Wandladungen

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916.
[2]) F. Paschen, ebenda **71**, 142, 1923.
[3]) H. Schüler, Phys. ZS. **22**, 264, 1921.

sicher geschützt ist, bleibt dieses kathodische Leuchten unverändert erhalten. Die Erscheinung läßt sich vielmehr auf Grund anderer wohlbekannter Tatsachen deuten.

Die an der Kathode, z. B. bei A (siehe Fig. 1 b), ausgelösten Elektronen werden in dem großen Potentialgefälle des Dunkelraumes beschleunigt; in dem fast feldfreien Raume des negativen Glimmlichtes (Schüler, l. c.) ionisieren sie das Gas unter Abgabe von kinetischer Energie. Gelangen nun von diesen Elektronen einige ohne merklichen Energieverlust, gleichsam als Kathodenstrahlen, an irgend einer Stelle wieder in den Dunkelraum, der ja den ganzen Leuchtzylinder des

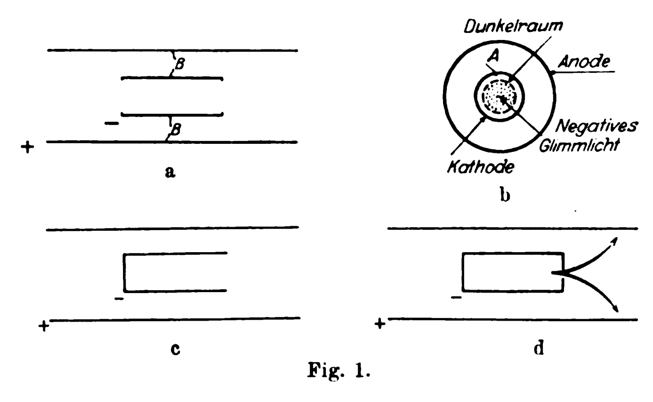


Fig. 1.

negativen Glimmlichtes umgibt, so wirken sie dort als sekundäre Elektronen, die nach G. C. Schmidt[1]) das Potentialgefälle vor der Kathode herabsetzen. In dem Raume B (Fig. 1a) kann diese Erniedrigung des Kathodenfalles nicht eintreten; und da nun jede Glimmentladung die Form annimmt, die der geringsten Entladungsspannung entspricht (Prinzip des kleinsten Zwanges), so ist diese Bevorzugung des Kathodeninnern durchaus zu erwarten. Sie ist so stark, daß man den Abstand Kathode–Anode gegen den Kathodendurchmesser in weiten Grenzen variieren kann.

Verringert man den Gasdruck, während die Entladungsröhre mit Gleichstrom[2]) betrieben wird, so erlischt die eigentliche Entladung im Kathodeninnern bei einem Druck von der Größenanordnung $^1/_{10}$ bis $^1/_{1000}$ mm. Läßt man nun die Röhre ein wenig oberhalb dieses Druckes brennen, so daß also das Innere der Kathode noch leuchtet, so stellt sich nach

[1]) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **12**, 622, 1903.

[2]) Bei allen in dieser Arbeit in Frage kommenden Versuchen ist eine 2000 Volt Hochspannung-Akkumulatoren-Batterie verwendet worden.

Unterbrechung und Wiedereinschalten des Stromes diese Entladungsform nicht mehr her. Infolge dieses „Löschverzuges“ ist es möglich, die Röhre bei verhältnismäßig geringem Gasdruck lichtstark zu brennen.

Die Einführung des zur Kathodenachse konzentrischen Anodenzylinders (Schüler, l. c.) hat sich, wie weiter unten gezeigt wird, als sehr zweckentsprechend erwiesen.

Wieweit kann man nun den kathodischen Zylinder schließen, ohne das Leuchten im Innern des Zylinders zu zerstören? Der Versuch mit einer geschlossenen Deckfläche (schematische Darstellung s. Fig. 1 c) zeigt, daß das Leuchtphänomen unverändert bleibt. Man kann sogar die

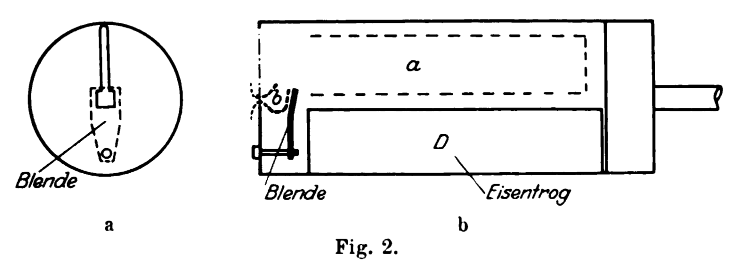


Fig. 2.

zweite Deckfläche bis auf ein Loch von 3 bis 4 mm Durchmesser bei einem Kathodendurchmesser von beispielsweise 20 mm schließen (Fig. 1 d), ohne daß sich der Charakter der Entladung ändert. Diese Erscheinung bildet die Grundlage für die weiteren Versuche. Um das Leuchten im Innern der Kathode besser beobachten zu können, ist der Deckel, der ungefähr $^1/_2$ mm dick ist, nicht mit einem Loche, sondern mit einem Spalt von der Form, wie sie aus den Fig. 2a und 3 ersichtlich ist, versehen. Fig. 3 stellt eine photographische Aufnahme einer Glimmentladung mit einem solchen Spalt dar. Während das Leuchten bei *a* das alte kathodische Leuchten in der offenen Hohlkathode ist, tritt in dem erweiterten Teil des Spaltes bei *b* eine neue noch bedeutend intensivere Lichterscheinung auf. Die Ursache dieses Lichtes ist in dem Durchtritt der Elektronen durch den Spalt zu suchen. Bezeichnet man das Potential der Kathode mit Null, so befinden sich die Elektronen nach dem Passieren des Dunkelraumes im negativen Glimmlicht auf dem Potential $+ k$ Volt, wo k entsprechend dem Gase, welches der Träger der Entladung ist, mehrere 100 Volt betragen kann. Fast die gleiche Potentialdifferenz besteht auch zwischen dem Leuchten am Spalt (s. b, Fig. 3) und den Spaltbacken, die ja das Kathodenpotential Null haben, denn der Potentialunterschied zwischen dem negativen Glimmlicht *a* (Fig. 2b) und dem Leuchten im Spalt *b* ist sicher gering, wie man aus

den weiter unten wiedergegebenen und diskutierten Spektren schließen muß. Von dem Leuchten *b* bis zur Anodenwand durchlaufen die Elektronen noch einen kleinen Anodenfall (Schüler, l. c.). Während also zur Aufrechterhaltung der Glimmentladung die Elektronen durch den Spalt hindurch müssen, ist das bei den positiven Ionen nicht der Fall. Die im Innern entstehenden positiven Ionen bleiben im Innern; denn sie werden nach den inneren Wänden zu beschleunigt, während die im Außenraum gebildeten positiven Ionen von den Außenwänden der Kathode abgesaugt werden. Die Tatsache, daß der Elektronenstrom (in gewöhnlichen Fällen 100 bis 150 mA) nicht die ganze Spaltöffnung ausfüllt, sondern sich auf die 3 × 3 mm große Spaltverbreiterung beschränkt, scheint mit dem Phänomen der Elektrostriktion, das bei den Glimm-

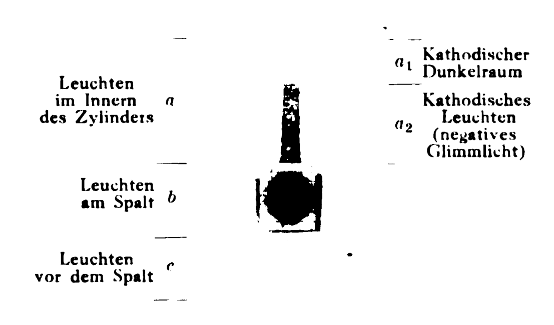


Fig. 3.

entladungen beobachtet ist, zusammenzuhängen. Um die beiden Leuchterscheinungen *a* und *b*, deren Eigenschaften weiter unten diskutiert werden, getrennt voneinander beobachten zu können, ist, wie die Fig. 2a und b erkennen lassen, eine kleine Blende eingebaut. Sie ist so konstruiert, daß sie die elektrischen Verhältnisse der Entladungsbahn möglichst wenig stört. Um nun mit einer solchen Versuchsanordnung Glimmentladungen von Metalldämpfen erzeugen zu können, ist in das Innere der Kathode ein Eisentrog (D, Fig. 2b) gebracht, der das zu verdampfende Metall aufnimmt. Außerdem ist mit Hilfe von Glimmer ein elektrischer Ofen aus Chromnickelheizdraht um die Kathode gewickelt. Fig. 4 gibt in schematischer Darstellung die Konstruktion einer solchen Röhre wieder. Ein 300 mm langes, zylindrisches, wassergekühltes Messingrohr mit zwei Eisenkonussen als Abschluß, der eine trägt einen Glasstutzen mit Quarzfenster, der andere die Kathode mit dem Ofen und den nötigen Wasserkühlungen. Kathode und Ofen sind von einem (in Fig. 4 nicht

eingezeichneten) Tonzylinder umgeben, so daß nur der Kathodendeckel mit dem Spalt frei bleibt. Mit dieser Ofenkonstruktion, die eine Temperatur von 800 bis 900° C mit Sicherheit noch verträgt, sind Glimmentladungen im Dampf von Li, K, Na, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg, Tl, Pb erzeugt worden. Bei geeigneter Abänderung der Kathode und der Heizung (Graphitkathode und Graphitrohr als Heizkörper) wird sich auch bei den schwerer verdampfbaren Metallen der zur Glimmentladung nötige Dampfdruck erzeugen lassen; Versuche dieser Art sind in Vorbereitung.

Die Form der Kathode, der mit einem Spalt versehene Hohlzylinder, erweist sich nun bei den Entladungen in Metalldämpfen als besonders geeignet. Durch den schmalen Spalt (10 mm lang, 1 mm breit; an der verbreiterten Stelle 3 × 3 mm) findet eine genügend langsame Diffusion des Dampfes statt. Der Druck im Innern der Kathode beträgt unter gewöhnlichen Bedingungen schätzungsweise 1 mm Hg. Er wird nicht

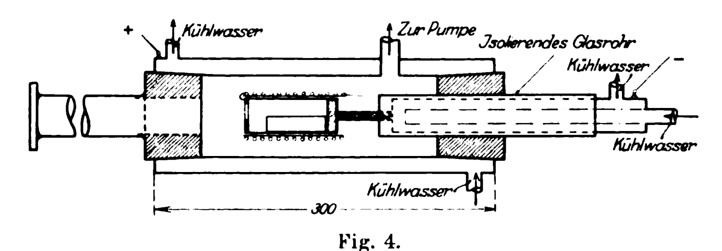


Fig. 4.

durch die Temperatur des Ofens allein erzeugt; vielmehr wird, wenn die Entladung einmal angesprungen ist, der größte Teil des Metalles durch die im Kathodenfall beschleunigten positiven Ionen verdampft, so daß der Ofen nur eine gewisse Zusatztemperatur zu liefern hat. Der aus dem Spalt heraustretende Metalldampf schlägt sich an den wassergekühlten Anodenwänden nieder. Die Metallatome legen also den gleichen Weg zurück, den die Entladung nimmt. Man kann deshalb das übrige Gas mit Hilfe von Hochvakuumpumpen aus der Röhre entfernen, ohne daß die Entladung gestört wird, lediglich die Reichweite des metallischen Niederschlages wird größer. Aus diesem Grunde entsteht eine stationär brennende Glimmentladung in reinem Metalldampf ohne Zusatzgas. Mit einer solchen Anregung hat der Verfasser gemeinsam mit Herrn v. Salis[1]) die ersten Funkenspektren von Zn und Cd erzeugt. Die Spektra sind dann von Herrn v. Salis analysiert worden. Der Umstand, daß alle Isolationen in der Röhre vor den Metalldämpfen geschützt sind, gestattete

[1]) G. v. Salis, Ann. d. Phys. **76**, 145, 1925. Diss. Tübingen.

es auch den sehr reaktionsfähigen Li-Dampf als Träger der Glimmentladung zu verwenden, so war es möglich, das dem He-Bogenspektrum analoge Li^+-Spektrum[1]) anzuregen und Feinstrukturen[2]) seiner stärksten Linien aufzunehmen. Die Analyse von Spektren, die mit einer solchen Kathode erzeugt sind, wird erleichtert durch das stark differenzierte Aussehen der Linie. Der Grund dieser Erscheinung liegt in der Tatsache, daß jede Linie gleichzeitig unter verschiedenen Anregungsbedingungen beobachtet wird (s. Fig. 3 und 5). *a* das Leuchten im Innern der Kathode, a_1 im kathodischen Dunkelraum, a_2 im negativen Glimmlicht, *b* Spaltleuchten[3]), *c* Leuchten vor dem Spalt. Wichtig ist der Umstand, daß die Lichtanregung in *a* und *b* bei dem gleichen Dampfdruck vor sich geht, und daß andererseits das Mischungsverhältnis des Metalles, das die Entladung trägt, und der künstlichen und natürlichen Verunreinigungen bei stationärem Brennen der Röhre in *a* und *b* das gleiche ist. Das Intensitätsverhältnis *a*/*b* einer Spektrallinie ist damit nur noch von dem Verhalten der Linie bei diesen beiden Anregungsbedingungen abhängig. Die Versuchsanordnung ist für die Beurteilung dieses Intensitätsverhältnisses, dessen Bedeutung weiter unten diskutiert wird, sehr geeignet, wie aus den Spektren in den Fig. 6 und 7 ersichtlich ist, weil die Leuchterscheinungen *a* und *b* unmittelbar nebeneinander auf dem Spalt des Spektralapparates abgebildet werden.

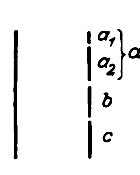


Fig. 5.

Die Frage nach dem Unterschied zwischen den Spektren *a* und *b* läßt sich am leichtesten beantworten, wenn man die beiden idealen Grenzfälle der Anregung von Spektren betrachtet: 1. positive Ionen befinden sich in einem feldfreien Raume sehr geringen Druckes und vereinigen sich mit freien Elektronen. Unter der Voraussetzung der völligen Ungestörtheit des Einfangeprozesses wird dann ein „Einfangungs-Normalspektrum" ausgestrahlt. Die Intensitäten der Linien eines solchen Spektrums sind der unmittelbare Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeiten in dem beobachteten Metallatom. 2. Bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur wird ein Gas durch einen Elektronenstrom angeregt, der eine gegebene Dichte hat und solche maximalen Elektronengeschwindig-

[1]) H. Schüler, Naturwissenschaften **13**, 28. 1924 (vorläufige Mitteilungen).
[2]) Derselbe, Ann. d. Phys. **76**, 292, 1925.
[3]) Das Leuchten *b* sitzt nicht direkt im Spalt, sondern vielmehr unmittelbar vor und hinter dem Spalt. Bei etwas höherem Druck, ungefähr 1 bis 4 mm, ist das Leuchten hinter dem Spalt besonders hell, bei geringerem Druck wird es schwächer, und die Intensität des Lichtes unmittelbar vor dem Spalt verstärkt sich.

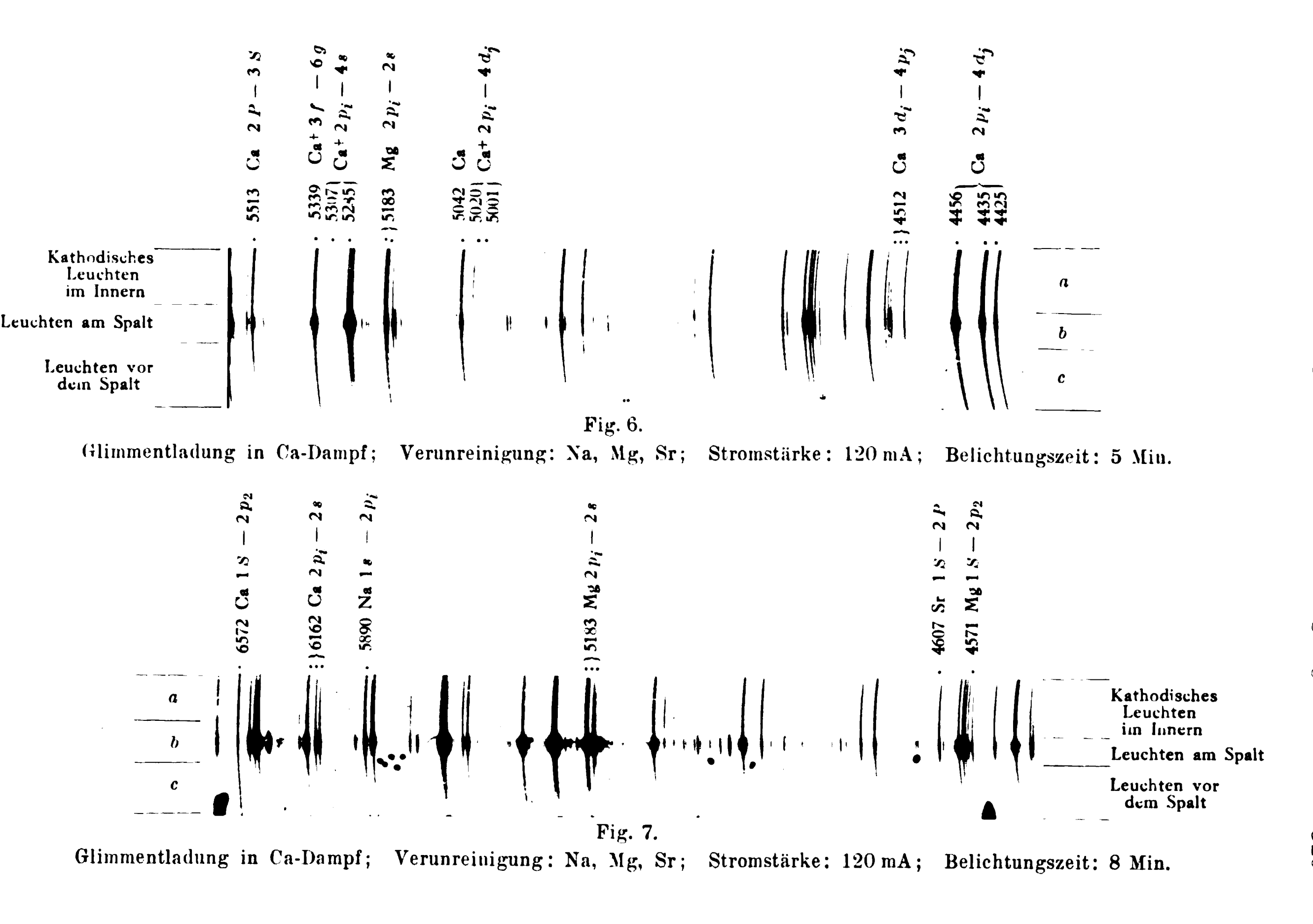


Fig. 6.

Glimmentladung in Ca-Dampf; Verunreinigung: Na, Mg, Sr; Stromstärke: 120 mA; Belichtungszeit: 5 Min.

Fig. 7.

Glimmentladung in Ca-Dampf; Verunreinigung: Na, Mg, Sr; Stromstärke: 120 mA; Belichtungszeit: 8 Min.

keiten besitzt, daß gerade noch keine Ionisation des Gases auftritt. Das so erzeugte „Anregungsspektrum“ wird andere Intensitäten aufweisen als das „Einfangungs-Spektrum“. Ein Vergleich der Intensitäten der beiden Spektren untereinander läßt, wie weiter unten an einem Beispiel gezeigt wird, gewisse Schlüsse auf die atomaren Vorgänge bei den Leuchtprozessen zu. Wenn auch solche idealisierten Spektra in der selbständigen Glimmentladung nicht verwirklicht sind, so hat doch, das sei hier als wesentlicher Standpunkt betont, entsprechend den elektrischen Verhältnissen das negative Glimmlicht im Innern der Kathode (Leuchten *a*) mehr den Charakter eines „Einfangungsspektrums“ und das Leuchten am Spalt (*b*) eher die Intensitäten eines „Anregungsspektrums“ unter den gegebenen Druck-, Temperatur- und Stromdichtebedingungen. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Spektren sind immerhin so groß, daß das Intensitätsverhältnis der Spektrallinien ein und desselben Gases oder Metalldampfes ganz verschiedene Werte annehmen kann.

Die Fig. 6 und 7 geben nun das prismatische Spektrum[1]) einer Ca-Glimmentladung im Bereich von 4400 bis 6900 Å.-E. wieder. In dem Spektrum Fig. 6 ist besonders Wert darauf gelegt (durch geeigneten Spalt und geeignete Blende), die im Leuchten *b* nie ganz zu vermeidende Ionisation auf ein Minimum herabzudrücken. Deshalb treten auch die schwächeren Ca^+-Linien [5001, 5020, 5285, 5307, 5339][2]) im *b*-Leuchten überhaupt nicht auf. Das Verhältnis $\frac{a}{b} > 1$ ist für die Funkenlinien charakteristisch, dadurch ist ein Mittel gegeben, besonders bei schwächeren Linien über ihre Zugehörigkeit zum Bogen- oder Funkenspektrum zu entscheiden. Bei Bogenlinien ist das Verhältnis $\frac{a}{b} < 1$, und zwar wesentlich kleiner als 1; als Beispiel seien einige Tripletts angeführt: (Fig. 6) Ca, $2p_i - 4d_j$, 4456 usw., Ca $3d_i - 4p_j$, 4512 usw. und das als Verunreinigung auftretende Mg-Triplett $2p_i - 2s$, 5183 usw. Diese Linien zeigen im *b*-Leuchten gegenüber *a* die richtige Verstärkung; denn die Stromdichte in *b* ist, um überhaupt eine Zahl zu nennen, mindestens 40 mal größer als in *a*. Sie beträgt unter gewöhnlichen Bedingungen auf

---

[1]) Die Aufnahmen sind mit einem sehr lichtstarken Dreiprismenapparat des Astrophys. Observ., beschrieben von G. Eberhard, ZS. f. Instrkde. **30**, 29, 1910, gemacht. Herrn Direktor Ludendorff sei für die Überlassung des Apparates auch an dieser Stelle der Dank des Verfassers ausgesprochen.

[2]) Diese Ca^+-Linien sind neuerdings von F. A. Saunders und H. N. Russell, Astrophys. Journ., Juli 1925, S. 1 in eine erweiterte Termfolge des Ca^+-Spektrums eingeordnet worden.



einen Quadratzentimeter umgerechnet 2 bis 4 A und erreicht damit die Größenordnung der Stromdichte der positiven Säule von Vakuumbogenlampen. Entsprechend der großen Stromdichte ist auch die Helligkeit im b-Leuchten sehr groß, die Belichtungszeit in Fig. 6 beträgt fünf, in Fig. 7 acht Minuten.

Außer dem prägnanten Intensitätsunterschied zwischen Bogen- und Funkenlinien läßt sich in Fig. 6 weiter eine feinere Differenzierung der Singulett- und Triplettlinien des Ca nachweisen. Ein Vergleich des Ca-Tripletts $3\,d_i - 4\,p_j$, 4512 usw. mit der Singulettlinie $2\,P - 3\,S$, 5513, die nahezu die gleiche Anregungsenergie haben, zeigt, daß das Intensitätsverhältnis $\frac{a}{b}$ bei den Triplettlinien kleiner ist als bei den Singulettlinien[1]). Diese Tatsache erleichtert bei der Analyse von Spektren die Beurteilung der Zugehörigkeit von Linien wesentlich.

Die bis jetzt im Laufe der Arbeit besprochenen Eigenschaften der Entladungsröhre lassen sich nun noch für Untersuchungen ganz anderer Art nutzbar machen. Die Anordnung ermöglicht es nämlich, Moleküle durch Stöße zweiter Art anzuregen und Schlüsse auf die Anregungsenergie zu ziehen. Während die Elektronenstoßmethode, auf Atome angewendet, zu den richtigen Energiewerten der Anregung führt, ist das bei Molekülen nicht ohne weiteres der Fall. Die Ursache dieses Versagens ist bekannt; und in einem speziellen Falle hat bereits Franck[2]) mit Hilfe von angeregtem Quecksilberdampf ($1\,S - 2\,p_2$, 2536, 4,86 Volt) H_2-Moleküle dissoziiert, was mit beschleunigten Elektronen auf indirektem Wege, über angeregte Atome, erst mit 13 Volt-Geschwindigkeiten möglich ist. Mit dieser Versuchsanordnung lassen sich nun solche Experimente unter den verschiedensten Bedingungen ausführen. Die Versuche gehen so vor sich, daß man zuerst das Spektrum des zu untersuchenden Stoffes für sich allein erzeugt, dann Glimmentladungen von Metalldämpfen (Li, K, Na usw.) herstellt und diesen geringe Mengen des Stoffes beimischt. Beobachtet man dann bei den erhaltenen Spektro-

---

[1]) Die Ursache dieser Erscheinung soll in einer späteren Arbeit diskutiert werden, die sich mit einem Vergleich der Intensitätsverhältnisse $\frac{a}{b}$ im Verlauf von Serien und Seriensystemen befaßt. Bei den bis jetzt vorliegenden Spektren von Metalldämpfen und Gasen machen sich neben den allen Elementen gemeinsamen Gesichtspunkten auch ganz charakteristische Unterschiede bemerkbar, die gewisse Rückschlüsse auf die Prozesse der atomaren Anregung zu gestatten scheinen.

[2]) G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. 11, 161, 1922.

grammen die Intensitätsverhältnisse $\frac{a}{b}$ der Linien, Banden oder kontinuierlichen Spektra des Stoffes, so kommt man, wenn man allen auftretenden Differenzierungen der Intensitätsverhältnisse gerecht wird, zu durchaus eindeutigen Schlüssen über die energetischen Anregungsbedingungen des betreffenden Stoffes.

Das b-Leuchten hat, wie bereits oben diskutiert, infolge der elektrischen Verhältnisse den Charakter eines „Anregungsleuchtens". Bei diesem spielen neben der Grundbahn die niedrigsten angeregten Zustände (Anfangsbahnen der Resonanzlinien) eine bedeutende Rolle. Sie sind im Vergleich zu den höher angeregten Zuständen überaus zahlreich vorhanden und zeichnen sich vor ihnen durch große Verweilzeiten aus. Ein Beispiel dafür ist weiter unten gegeben. Sobald die mittleren Verweilzeiten τ gleich oder größer als t, die Zeiten zwischen zwei thermischen Zusammenstößen, sind, ist eine Energieübertragung durch einen Stoß zweiter Art möglich. Nun liegen die Druck- und Temperaturverhältnisse in den Glimmentladungen so, daß solche Energieübertragungen wirklich eintreten können; z. B. ist beim Hg-Dampf von 1 mm Druck und Zimmertemperatur die Zeit zwischen zwei thermischen Zusammenstößen ungefähr 1×10^{-7} Sek., während die Verweilzeit für die Resonanzlinie $1\,S - 2\,p_2$, 2536 zu 1×10^{-7} Sek. bestimmt ist. Die Frage, welche Energien nun durch Stöße zweiter Art im b-Leuchten übertragen werden, läßt sich dahin beantworten, daß bei der Größe der auftretenden Effekte nur mit den Energien der Resonanzlinien und etwa vorhandener metastabiler Anregungszustände des betreffenden Metalldampfes (bei Hg z. B. $2\,p_1$ und $2\,p_3$) zu rechnen ist, weil, wie bereits bemerkt, diese angeregten Zustände wesentlich häufiger sind als alle höher angeregten Zustände, und weil die zur Energieübertragung durch Stöße zweiter Art notwendigen längeren Verweilzeiten wohl kaum bei den höher angeregten Zuständen zu erwarten sind. Es soll aber immer noch die Möglichkeit im Auge behalten werden, daß unter Umständen sehr schwache (sekundäre) Effekte auf das Konto höher angeregter Zustände gesetzt werden können. Diese Methode ist in einer Untersuchung über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum [1]) herausgearbeitet worden. Sie hat ihre Brauchbarkeit besonders im Hinblick auf die noch unveröffentlichten Resultate [2]) dadurch bewiesen, daß sie starke Differenzierungen in den Spektren hervorruft, die mit ihrer Hilfe erzeugt worden sind.

---

[1]) H. Schüler und K. L. Wolf, ZS. f. Phys. 33, 42, 1925.
[2]) Die Veröffentlichung des zweiten Teiles der Arbeit wird in Kürze erfolgen.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Entladungsröhre liegt in einer gewissen Beurteilung der Verweilzeiten der Elektronen in den Anfangsbahnen der Resonanzlinien. Mit Hilfe von Fig. 7 sei an einem Beispiel diese Anwendungsmöglichkeit diskutiert. Es handelt sich wieder um eine Glimmentladung in Ca-Dampf, der durch Spuren von Na, Mg, Sr verunreinigt ist. Auf dem Spektrogramm sind vier Resonanzlinien zu beobachten:

1. 6572, Ca, $1S - 2p_2$
2. 5890, 5896, Na, $1s_i^1 - 2p_i$
3. 4607 Sr, $1S - 2P_2$
4. 4571 Mg, $1S - 2p_2$

Schließt man von dem Ca-Triplett $2p_i - 2s$, 6162 usw. auf die zugehörige Triplettresonanzlinie $1S - 2p_2$, 6572, und von dem Mg-Triplett $2p_i - 2s$, 5183 usw. auf die entsprechende Resonanzlinie $1S - 2p_2$, 4571, so sollte man an und für sich bei den Resonanzlinien ein ähnliches Intensitätsverhältnis $\frac{a}{b}$ erwarten wie bei den Triplettlinien. Das ist aber, wie Fig. 7 zeigt, durchaus nicht der Fall. Während bei den Triplettlinien sich das Verhältnis $\frac{a}{b}$ wesentlich kleiner als 1 ergibt, ist es bei den Resonanzlinien, besonders bei Ca 6572, nahezu 1. Die Resonanzlinien von Na und Sr haben ein etwas anderes Aussehen, die Intensitätsverhältnisse $\frac{a}{b}$ sind wohl bedeutend kleiner als 1, aber sie haben doch noch nicht den extrem kleinen Wert der oben erwähnten Triplettlinien erreicht. Da keine Parallelität zwischen dem Intensitätsverhältnis $\frac{a}{b}$ und der Anregungsenergie besteht, so muß die Ursache dieser Erscheinung wohl in anderer Richtung zu suchen sein. Man findet eine sehr plausible Erklärung, wenn man daran denkt, daß die durch die Versuchsbedingungen gegebenen thermischen Stoßzeiten und die Verweilzeiten in den angeregten Zuständen der Resonanzlinien von Element zu Element variieren. Es sei der Fall angenommen, daß die mittlere Verweilzeit (τ) in einem angeregten Zustand groß sei gegen t, die mittlere Zeit zwischen zwei thermischen Zusammenstößen. Wird nun ein Atom von einem beschleunigten Elektron in einen solchen Zustand gebracht, so wird diese Energie, entsprechend den Annahmen nach der Zeit τ, nicht wieder ausgestrahlt, sondern es übernimmt bereits vorher, nach der Zeit t, ein anderes Atom diese Energie, um sie seinerseits wieder einem dritten Atom zu über-

geben. So kann die Energie in dieser Form, über zahlreiche Atome hinweg, weiterwandern; d. h. also, die von dem beschleunigten Elektron an das erste Atom abgegebene Energie tritt nach der mittleren Verweilzeit τ noch nicht als Strahlung in Erscheinung, sondern bleibt eine größere Zeit T[1]) unverändert (nur immer von Atom zu Atom wandernd) erhalten. Bei genügend großem T kann aber, bevor dieser Prozeß durch Strahlung sein Ende erreicht, die wandernde Energie andere Formen annehmen. Dies geschieht z. B. durch Zusammenstoß mit einem Atom eines fremden Elementes (Verunreinigung) oder durch weitere Energiezufuhr; damit entzieht sich jedoch die Existenz dieser Energie der direkten Beobachtung. Es liegt dann der Fall vor, der besonders bei Ca $1S - 2p_2$ (Fig. 7) zum Ausdruck kommt: Das Intensitätsverhältnis im Ca-Triplett $2p_i - 2s$ zeigt, daß der $2p_2$-Zustand des Ca-Atoms im b-Leuchten wesentlich häufiger ist als im a-Leuchten, und dennoch ist die Intensität von $1S - 2p_2$ in b kaum größer als in a. Von diesem Gesichtspunkt aus würde also das Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien, $\frac{a}{b}$ annähernd gleich 1, auf eine große Zeit T und damit in unmittelbarem Zusammenhang auf eine große mittlere Verweilzeit τ schließen lassen. Ähnlich liegt der Fall, abgesehen von den feineren Differenzierungen, bei Mg 4571, während Na 5890, 5896 und Sr 4607 auf kleinere Verweilzeiten hindeuten.

	Hg 2536, lange Verweilzeit	Na 5890, 5896, kurze Verweilzeit
Intensitätsverhältnis $\frac{a}{b}$.	~ 1	bedeutend kleiner als 1
Intensitätsabfall von b nach c	sehr gering	ganz bedeutend
Intensitätsabfall innerhalb von c	schwach	wesentlich stärker

Völlig parallel damit laufen die Erscheinungen 1. des Intensitätsabfalles vom b-Leuchten zum c-Leuchten (vor dem Spalt, s. Fig. 7), 2. des Intensitätsabfalles innerhalb des c-Leuchtens, und zwar ist der Abfall verhältnismäßig klein bei größerem τ (Ca, Mg), dagegen größer bei kleinerem τ (Na, Sr). Ein Vergleich von Na 5890, 5896 mit Hg 2536

[1]) T ist gewissermaßen die Lebensdauer dieser Energieform, sie ist abhängig von dem Verhältnis $\frac{\tau}{t}$ und hängt so unmittelbar mit der Verweilzeit τ zusammen. T kann aber bedeutend größer als τ sein.

(s. Fig. 8), bei denen die mittleren Verweilzeiten bekannt sind, $\tau_{Na} = 1,4 \times 10^{-8}$ Sek., $\tau_{Hg} = 10 \times 10^{-8}$ Sek., bestätigt recht eindrucksvoll die angestellten Betrachtungen.

Hat nun ein Element entsprechend seinen verschiedenen Seriensystemen verschiedene Resonanzlinien, so läßt sich mit dieser Methode die Frage entscheiden, in welche Reihenfolge in bezug auf die Verweilzeiten die Resonanzlinien zu ordnen sind. Es ergibt sich z. B. bei Ca

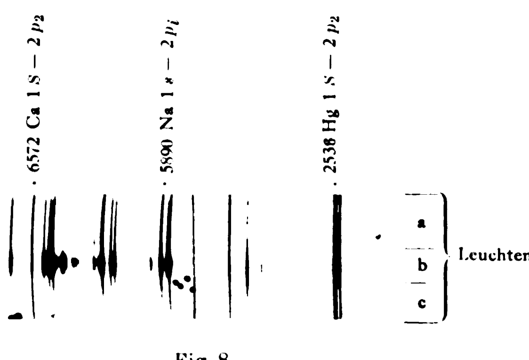


Fig. 8.

und Sr, wo je zwei Resonanzlinien, $1S - 2p_2$ und $1S - 2P$, vorhanden sind, daß der Zustand $2p_2$ ein größeres τ haben muß als $2P$ [1]).

Zum Schluß sei nun gezeigt, wie man mit Hilfe dieser Entladungsröhre Starkeffekte in Gas- und Metallspektren erzeugen kann. Bisher war die Spaltform im Kathodendeckel so gewählt, daß die Elektronen möglichst leicht aus dem Innern herauskommen konnten; erschwert man ihnen jedoch den Austritt, indem man den Spalt schmaler und tiefer macht (s. Fig. 9), so steigt im Innern des Spaltes das Potentialgefälle bald zu solchen Werten an, daß dort starke Ionisation auftritt. Zwischen der Spaltmitte und den Spaltbacken liegt aber, wie bereits oben diskutiert, fast das gesamte Entladungspotential der Röhre. Die positiven Ionen werden also nach den Spaltbacken zu stark beschleunigt und lösen dort Elektronen aus, die ihrerseits wieder nach Passieren des hohen Potential-

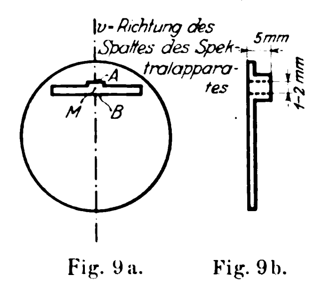


Fig. 9a. Fig. 9b.

[1]) Es ist Aufgabe einer späteren Untersuchung, mit Hilfe photometrischer Messungen weitere Resonanzlinien untereinander zu vergleichen.

gefälles mit großer, kinetischer Energie in der Spaltmitte eintreffen. Das auf diese Weise entstehende Spaltleuchten zeigt die Funkenspektra sehr intensiv und steht damit in starkem Gegensatz zu dem oben beschriebenen Spaltleuchten (*b*), das infolge seiner geringen Ionisation die Funkenlinien gerade besonders schwach aufweist. Die elektrischen Felder bilden sich unmittelbar vor den Spaltbacken aus; und da von der Spaltmitte der Potentialabfall nach zwei Seiten hin stattfindet, tritt jeder Starkeffekt auch zweimal auf. Die Größe der Felder hängt von dem jeweiligen nur wenig beeinflußbaren Entladungspotential und von den Spaltdimensionen ab. Das Maximum der Feldstärke wird dann erreicht, wenn man den Spalt so eng macht, daß gerade noch eine Entladung im Innern mög-

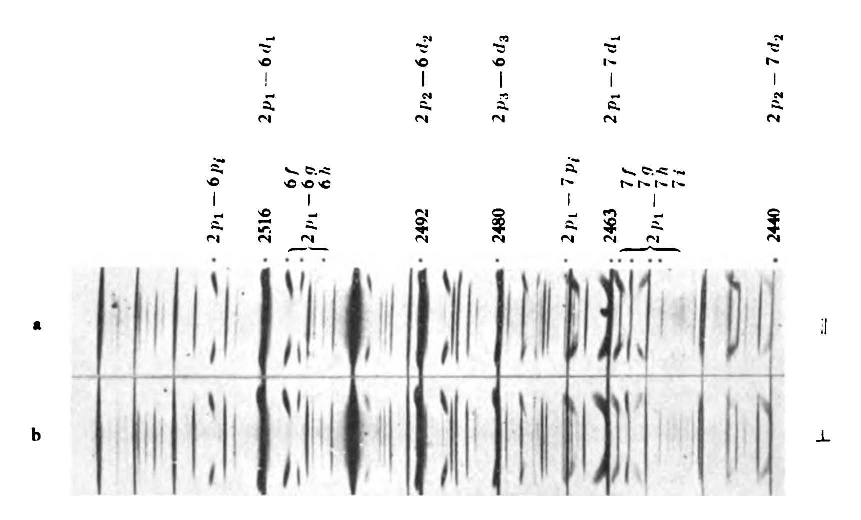


Fig. 10.
Zn-Starkeffekte. Belichtungsdauer: 55 Minuten.

lich ist; Felder von 10000 bis 25000 Volt pro Zentimeter haben sich damit erzeugen lassen. Entsprechend der großen Stromdichte, die im Spalt vorhanden ist — es gehen durch den verbreiterten Teil des Spaltes, der gewöhnlich nur 1 bis 2 mm breit ist, 100 bis 150 mA —, sind die Starkeffekte sehr intensiv. Fig. 10[1]) zeigt Zn-Starkeffekte, mit einem mittleren Hilger-Quarzspektrographen aufgenommen, bei einer Belichtungs-

[1]) Das Bild des Kathodenspaltes, der jetzt horizontal liegt, ist auf dem Spalt des Spektralapparates so abgebildet, wie es Fig. 9 a erkennen läßt. Die kleinsten Felder sind in der Spaltmitte (*M*), die größten unmittelbar an den Spaltbacken bei *H* und *B*.

dauer von nur 55 Min.; es ist die Gegend $2p - 6x$ und $2p - 7x$ vergrößert reproduziert. Bezeichnungen in der Fig. 10 geben Aufschluß über die Zugehörigkeit einiger Komponenten. Alle nach den Bohrschen Überlegungen erwarteten „verbotenen" azimutalen Qnantenübergänge sind vorhanden. Zwischen den senkrecht- und den parallelpolarisierten Komponenten bestehen stellenweise charakteristische Unterschiede, die hier aber nicht diskutiert werden sollen, weil es lediglich darauf ankommt, die Brauchbarkeit der Methode zu demonstrieren.

Schluß. Zusammenfassend darf wohl gesagt werden, daß die oben beschriebene Anordnung einer Glimmentladungsröhre für die Lösung zahlreicher, ganz verschiedenartiger Probleme herangezogen werden kann.

Ein experimenteller Nachweis der Raumladung.

Von **A. Wehnelt** und **H. Bley** in Berlin.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1925.)

Der Potentialverlauf zwischen ebenen, parallelen Elektroden, von denen die eine eine elektrisch geglühte Oxydelektrode ist und daher Elektronen aussendet, wird durch die Ablenkung eines feinen, parallel den Platten hindurchgehenden Kathodenstrahles festgestellt. Die Potentialverteilung ergibt sich qualitativ genau so, wie sie theoretisch bei Anwesenheit von Raumladung gefordert wird.

Die beiden bekannten Gleichungen, das Richardsonsche Gesetz für den Sättigungsstrom

$$J = a\sqrt{T}.e^{-\frac{b}{T}} \qquad (1)$$

(a und b sind Konstanten, T die absolute Temperatur) und die Langmuirsche Formel für den Raumladungsstrom

$$J = a\,V^{3/2} \qquad (2)$$

(a eine Konstante, V Anodenpotential) geben die für den praktischen Gebrauch völlig ausreichenden Gesetzmäßigkeiten des Stromüberganges im Hochvakuum wieder. Die experimentell gefundene Tatsache, daß das Langmuirsche Gesetz bei niedrigen Anodenspannungen versagt, und nicht zum mindesten die unbefriedigende Lösung des Problems, die in der notwendigen Aufstellung von zwei formal völlig verschiedenen Gesetzen für ein und denselben Vorgang besteht, führten zu der außer von M. v. Laue[1]) noch von P. S. Epstein[2]), R. Gans[3]) und T. Fry[4]) theoretisch abgeleiteten allgemeinen Gleichung für den Stromübergang

$$i = J.e^{-\frac{\varepsilon}{kT}\cdot\varphi_m} \qquad (3)$$

J ist hierbei der durch Gleichung (1) gegebene Sättigungsstrom, ε die Elementarladung, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur. Das wesentlich Neue ist nun die Größe φ_m, das durch die Elektronenwolke bedingte negative Potential gegen die Kathode, das Potentialminimum. Auf das Vorhandensein eines solchen hatte zuerst W. Schottky[5]) hingewiesen. Fehlt die Raumladung, so wird $\varphi_m = 0$

[1]) M. v. Laue, Jahrb. d. Radioakt. **15**, 205, 257, 301, 1918.
[2]) P. S. Epstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 85, 1919.
[3]) R. Gans, Ann. d. Phys. **69**, 385, 1922; **70**, 625, 1923.
[4]) T. Fry, Phys. Rev. **17**, 441, 1921.
[5]) W. Schottky, Phys. ZS. **15**, 624, 1914.

und Gleichung (3) (S. 338) geht ohne weiteres in Gleichuug (1) (S. 338) über. Das Langmuirsche Gesetz indessen ist nur als Näherungswert aus der allgemeinen Gleichung zu erhalten. Um diese nun experimentell zu bestätigen, ist es notwendig, bei verschiedenen Temperaturen T das Potentialminimum φ_m zu bestimmen, oder was auf dasselbe hinausläuft, den Potentialverlauf zwischen den beiden Elektroden aufzunehmen. Das ist das Ziel der vorliegenden Untersuchung, die zum Teil bereits in einer Arbeit des einen von uns[1]) enthalten ist, und die hier in einem kurzen Auszug mitgeteilt werden soll.

Nach T. Fry[2]) ist für den Raumladungseffekt der Potentialverlauf im günstigsten Fall von den Größenverhältnissen der Fig. 1, bei einer Anodenspannung von 10 Volt beträgt das Potentialminium —2 Volt (Kathode = 0 Volt) und sein Abstand von der Kathode $d/10$ ($d = 20$ mm ist der Abstand zwischen Kathode und Anode).

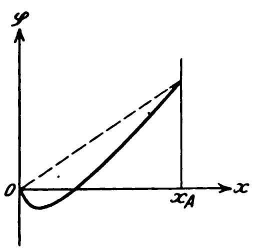


Fig. 1.

Es wurde die zuerst von J. J. Thomson[3]) benutzte Kathodenstrahlmethode angewandt, die in geläufigster Form in der Braunschen Röhre bekannt ist. Während hier die Ablenkung stets nach der Anode, also stets in gleicher Richtung erfolgt, ergibt sich aus Fig. 1 die interessante Tatsache, daß rechts vom Minimum die Ablenkung nach rechts, links davon indessen nach links erfolgen muß. Man könnte also ohne eine genaue Messung allein durch den Sinn der Ablenkung bereits ein Vorhandensein der Raumladung gewissermaßen sichtbar machen.

Mit der Wahl der Kathodenstrahlmethode war auch zugleich die Versuchsanordnung gegeben, nämlich ebene Elektroden, zwischen denen der Raumladungsstrom übergehen mußte, und eine Kathodenstrahlquelle, von der aus senkrecht zu der Verbindungslinie der beiden ebenen Elektroden ein äußerst feiner Strahl hindurchgelassen werden konnte. Schematisch ist die Versuchsanordnung mit Schaltung in der Fig. 2 wiedergegeben. Der Raumladungsstrom ging von der Kathode k nach der Anode a über. Der Kathodenstrahl ging von der Glühkathode K (auf negativem Potential befindlicher Wolframdraht) durch die mit einer Öffnung versehene geerdete Anode A und das mit einem $^2/_{100}$ mm engem Spalt versehene Diaphragma D durch den Ablenkungskondensator

1) H. Bley, Diss. Berlin 1924.
2) T. Fry, Phys. Rev. 17, 441, 1921.
3) J. J. Thomson, Phil. Mag. 18, 441, 1909.

(k, a) hindurch nach dem Fluoreszenzschirm F. Das geerdete Diaphragma war mit einem Elektromagnet verschiebbar, damit der Kathodenstrahl in verschiedenen Abständen von den Elektroden k und a hindurchgehen konnte.

Schwierigkeiten bereitete vor allem die Heizung der ebenen Kathode k. Sie geschah ähnlich wie bei G. Nickel[1]) durch Elektronenbombardement. Die aus Platinblech bestehende, mit einer Mischung der Erdalkalioxyde bedeckte Kathode k war zu diesem Zwecke als Boden auf einem beiderseits offenen Nickelblechzylinder z gesetzt. In die andere Öffnung des Zylinders tauchte die „Hilfskathode“ h als Elektronenquelle für das

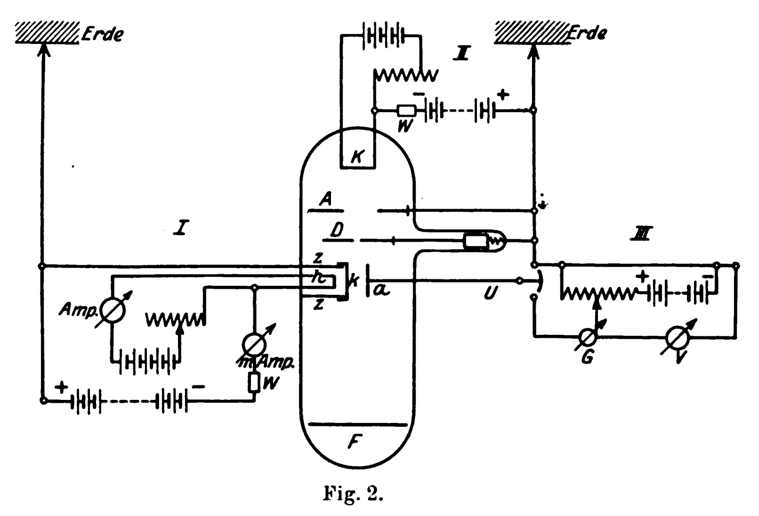


Fig. 2.

Bombardement (h war ein zickzackartig gebogener Wolframdraht, um die magnetischen Störungen möglichst zu vermeiden). Der Nickelblechzylinder z nebst Oxydkathode k war geerdet, der Glühdraht h erhielt das für die betreffende Temperatur von k erforderliche negative Potential. Elektrische oder magnetische Kraftlinien konnten bei dieser Anordnung weder in den Raum zwischen k und a noch sonst irgendwo in die Kathodenstrahlbahn dringen, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde.

Durch die indirekte Heizung von k waren also die Niveauflächen, wenn man von den Randwirkungen absieht, zu k und a parallele Ebenen.

Es mag noch bemerkt werden, daß die Spannung zwischen h und k 3000 bis 10000 Volt betrug. Die Spannung, die den Kathodenstrahl erzeugte, hatte bei der hier benutzten Entfernung von Kathode K bis

[1]) G. Nickel, Diss. Berlin 1922.

Anode A = 40 mm einerseits und Anode A bis Fluoreszenzschirm F = 340 mm andererseits eine untere Grenze von 2000 Volt. Unterhalb dieser Spannung war der vom Strahl erzeugte Fluoreszenzfleck zu schwach und seine Ränder zu unscharf, um genaue Ablesungen zu gewährleisten[1]). Von wesentlicher Bedeutung sind außerdem noch die Maße des Ablenkungskondensators: Elektrodendurchmesser 20 mm, Abstand 10, 12 und 15 mm (für drei verschiedene Versuchsreihen). Die Platinblechkathode k war $^2/_{100}$ mm stark, ein weiteres kreisrundes Platinblech von derselben Stärke, aber nur 1 cm Durchmesser war auf k konzentrisch aufgeschweißt. Erst dadurch wurde eine konstante Temperatur von k erreicht, da die Elektronen von h mehr auf die Mitte von k aufprallten und die Wärmeleitung des Randes recht erheblich war.

Messungen. Die Evakuierung des Versuchsrohrs geschah mit sämtlichen Hilfsmitteln der modernen Hochvakuumtechnik. trotzdem dauerte es etwa 15 Stunden, ehe das nötige Vakuum von $< 1 . 10^{-6}$ mm Hg-Druck erreicht war. Der Raumladungsstrom war unter diesen Bedingungen völlig konstant. Die Messungen wurden nun in folgender Weise ausgeführt. Das Diaphragma wurde zunächst so lange verschoben, bis der Kathodenstrahl gerade die Kathode k streifte, was man an bläulicher Fluoreszenz der Oxydschicht sowie auch an dem der Kathode zugekehrten Rand des Fluoreszenzfleckes auf dem Schirm erkennen konnte. Diese Stelle wurde am Ansatzrohr, in dem sich der Eisenkern für die magnetische Verschiebung befand, als Nullpunkt des Diaphragmas und gleichzeitig des Kathodenstrahles festgelegt und von hier aus die verschiedenen Abstände gemessen, in denen der Kathodenstrahl von k entfernt durch den Ablenkungskondensator ging. Es sei im folgenden dieser Abstand einfach als Entfernung des Kathodenstrahles von der Glühkathode K bezeichnet. Für eine bestimmte Entfernung des Kathodenstrahles wurde dann bei der Anodenspannung $E = 0$ Volt die Nullstellung des Kathodenstrahlbildes auf dem mit einer Skale versehenen Fluoreszenzschirm abgelesen. Der Heizstrom war dabei eingeschaltet. Darauf wurde für verschiedene Spannungen E von 0 und 100 Volt zwischen k und a die Ablenkung des Kathodenstrahles — von der Nullstellung an gerechnet — gemessen, zuerst bei kalter Kathode k, unmittelbar danach bei glühender Kathode, indem einfach die negative Hochspannung an h gelegt wurde. Aus fünf Ablenkungsbestimmungen für jeden Wert von E wurde der Mittelwert gebildet. Dieselbe Meßreihe wiederholte sich für vier bis fünf

[1]) Siehe auch P. Lenard, Ann. d. Phys. 42, 366, 1903.

Tabelle 1.

Temperatur 900° C.

Ablenkung (in mm) bei glühender Kathode k Abstand des Strahles von k						Ablenkung bei kalter Kathode k Abstand des Strahles von k					
E_A (Volt)	0,5	2	5	6	7	E_A (Volt)	0,5	2	5	6	7
0	— 1,2	— 1,0	— 0,5	— 0,5	0	0	0	0	0	0	0
5	— 0,5	+ 0,8	+ 1,0	+ 1,5	+ 1,5	5	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0
10	+ 1,5	+ 1,5	+ 2,0	+ 2,0	+ 2,0	10	1,5	1,8	2,0	2,0	2,0
20	2,8	3,5	3,5	3,5	3,5	20	2,8	3,0	3,5	3,5	3,5
30	5	5	5	5,5	5,5	30	4,2	4,8	5,0	5,0	5,0
40	7	8	8,5	9,0	9,0	40	5,5	6,0	7,0	8,0	8,0
50	10	11	11	11	—	50	7,0	7,0	8,5	10	—
60	17,5	13	13	13	—	60	9	9	10	11	—
70	16	16	16	16	—	70	10,5	11	13	13	—
120	24	24	—	—	—	120	15	18	—	—	—

Tabelle 2.

Temperatur 950° C.

Ablenkung bei glühender Kathode k Abstand des Strahles von k					Ablenkung bei kalter Kathode k Abstand des Strahles von k				
E_A (Volt)	0,5	2	4	5	E_A (Volt)	0,2	2	4	5
0	— 1,5	— 1,0	— 1,0	— 1,0	0	0	0	0	0
5	— 1,0	0	+ 0,5	+ 1,0	5	0,6	1,0	1,0	1,0
10	0	+ 1,0	+ 1,0	+ 1,0	10	1,8	1,8	2,0	2,0
20	+ 2,5	+ 3,5	+ 4,0	+ 3,5	20	3,0	3,0	3,5	3,5
30	5,0	5,5	5,5	5,5	30	4,5	4,5	4,8	4,8
40	7,0	7,5	7,5	7,5	40	6,0	6,0	7,0	7,0
50	10,5	10,5	10,0	10,0	50	7,0	8,0	9,0	9,5
60	11,5	12,5	12,0	12,0	60	9,0	11,0	11,0	11,0
70	15	15,5	16,0	16,0	70	10,5	13,0	13,5	13,5
110	22,0	22,5	22,0	—	110	16	19,0	19,0	—

Tabelle 3.

Temperatur 1120° C.

Ablenkung bei glühender Kathode k Abstand des Strahles von k						Ablenkung bei kalter Kathode k Abstand des Strahles von k					
E_A (Volt)	0,6	1	2	4	6	E_A (Volt)	0,6	1	2	4	6
0	— 1,8	— 1,0	— 0,5	— 0,5	— 0,5	0	0	0	0	0	0
5	— 1,5	0	+ 1,0	+ 1,5	+ 1,5	5	0,5	0,5	0,5	0,7	1,0
10	— 0,5	+ 1,0	+ 2,0	+ 3,0	+ 3,0	10	1,0	1,0	1,0	1,2	2,0
20	+ 2,0	+ 2,5	+ 4,0	+ 5,0	+ 5,0	20	2,0	2,0	2,0	3,0	3,5
30	4,0	4,5	6,0	7,0	7,5	30	3,0	3,5	4,0	4,0	5,0
40	7,0	7,5	9,0	9,0	9,0	40	4,5	5,0	5,0	6,0	7,0
50	9,0	9,5	11,0	11,5	13,0	50	6,0	6,0	7,0	7,5	8,0
60	11,0	11,0	13,0	13,5	15,0	60	6,5	7,0	8,0	9,0	9,5
70	14,0	14,5	15,0	16,0	—	70	8,0	8,0	9,0	10,0	—
110	22,5	23,0	24,0	25,0	—	110	12,0	12,5	15,0	16,0	—

verschiedene Spaltentfernungen. Dabei blieb die Temperatur von k ungeändert. Ihr Wert wurde mit einem Pyrometer nach Holborn und Kurlbaum bestimmt. Die Potentialverteilung wurde auf diese Art bei verschiedenen Temperaturen der Kathode k gemessen. Nebenstehend einige Ergebnisse (Tabelle 1 bis 3):

Um von den gemessenen Ablenkungen auf den Potentialverlauf schließen zu können, muß man ihre Abhängigkeit von dem Potential kennen. Bei der Braunschen Röhre ist das Spannungsgefälle φ eine lineare Funktion von x (wenn x senkrecht zu beiden Elektroden geht) und die Ablenkung durch die bekannte Beziehnung

$$x = \frac{\Phi}{D} \frac{1}{4V} l (2d - l) \qquad (4)$$

gegeben (Φ Anodenpotential, D Elektrodenabstand, V die den Kathodenstrahl erzeugende Spannung, l Kondensatorlänge, d Abstand des Kondensatoranfangs zum Fluoreszenzschirm). Für $\frac{\Phi}{D}$ kann man auch $\frac{d\varphi}{dx}$ setzen, da die Potentialfunktion hier die Form $\varphi = \frac{\Phi}{D} x$ hat. Also ist die Ablenkung proportional der Feldstärke. Gleichung (4) ist aber unter der Voraussetzung abgeleitet, daß Φ linear ist; im vorliegenden Falle hat jedoch die Potentialfunktion eine ganz beliebige, von vornherein nicht bekannte Form, und man müßte eine allgemeine Beziehung zwischen Ablenkung und Feldstärke benutzen. Indessen beträgt die größte Ablenkung in der nächsten Umgebung der Kathode bei den allein interessierenden niedrigen Anodenspannungen nach Tabelle 3 nur 1,8 mm. Berücksichtigt man, daß der Abstand des Fluoreszenzschirmes vom Kondensator 30 cm und die Länge des Kondensators 2 cm beträgt (s. Fig. 2), so kann man in erster Annäherung für das Gebiet, durch das der Kathodenstrahl im Kondensator geht, den Potentialverlauf als linear annehmen, und einfach nach Gleichung (4) die Ablenkung proportional $\frac{d\varphi}{dx}$ setzen. Nur ist $\frac{d\varphi}{dx}$ hier nicht konstant, sondern eine Funktion $f(x)$ des Abstandes von der Kathode und somit

$$\varphi = \int f(x)\, dx$$

$f(x)$ ist direkt durch die Beobachtung gegeben und in den folgenden Fig. 3, 4 und 5 durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben. Der Potentialverlauf ergibt sich einfach durch graphische Integration.



Wenn zwischen den Elektroden keine Potentialdifferenz liegt, ist nur ein durch die in den Raum mit ihrer Austrittsgeschwindigkeit treten-

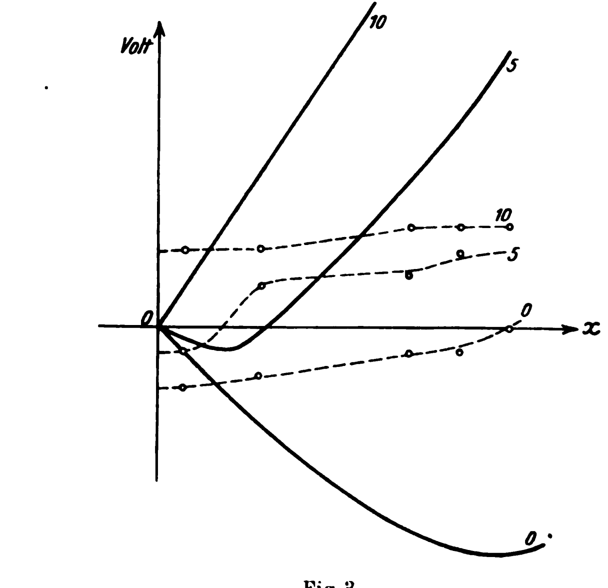


Fig. 3.

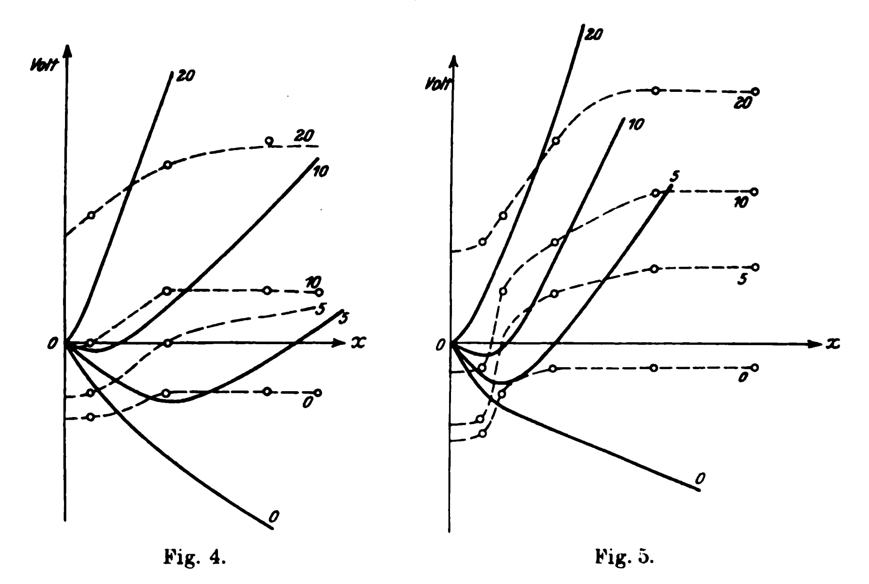


Fig. 4. Fig. 5.

den Elektronen bedingtes negatives Potential vorhanden. Bei 900° C befindet sich das Potentialminimum in einem Abstand von 7 mm von der

Kathode. Bei den höheren Temperaturen ist das Minimum noch weiter von der Kathode fortgerückt, wie leicht erklärlich, konnte indessen nicht beobachtet werden, da der Kathodenstrahl dann nicht mehr den Fluoreszenzschirm traf. Bei 5 Volt Spannung tritt bei allen drei Temperaturen sehr deutlich der Raumladungseffekt auf. Eine Anodenspannung von 10 Volt hat bei 900° C bereits die Raumladung überwunden, der Potentialverlauf ist vollständig linear; bei höheren Temperaturen dagegen tritt der Effekt wegen der vermehrt emittierten Elektronen noch auf. Bei 20 Volt ist er auch bei diesen Temperaturen verschwunden, und nur eine kleine Andeutung in der Nähe der Kathode vorhanden. Bei höheren Anodenspannungen ist der Potentialverlauf bei allen drei Temperaturen linear und nicht besonders eingezeichnet.

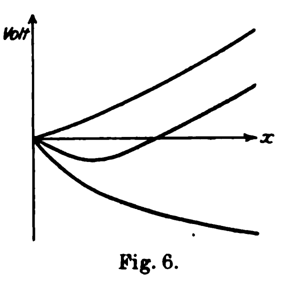


Fig. 6.

Zum Vergleich sei eine Figur, die der bereits erwähnten Arbeit von T. Fry[1]) entnommen ist, wiedergegeben, in der die aus den theoretischen Betrachtungen sich ergebenden drei grundsätzlichen Arten von Potentialkurven gezeichnet sind (Fig. 6). Die Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven ist überraschend gut und wird noch deutlicher, wenn man sich in der Fig. 3, 4 und 5 (S. 344) den Ordinatenmaßstab verkleinert denkt.

Das Ergebnis ist rein qualitativer Natur. Eine quantitative Auswertung der Messungen war wegen der völlig unbestimmbaren Randwirkungen des Kondensatorfeldes bei der hier benutzten Anordnung nicht angebracht.

---

[1]) T. Fry, Phys. Rev. 17, 441, 1921.

Die elektrische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber.

Von W. Hanle in Göttingen.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1925.)

1. Die elektrische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber wird untersucht. U. a. wird eine Elliptizität der Fluoreszenzstrahlung beobachtet, die kein elektrischer Kerreffekt ist. Eine quantentheoretische Deutung sämtlicher Versuche wird gegeben. 2. Versuche in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern werden beschrieben und gedeutet. 3. Der Faradayeffekt bei der Resonanzlinie von Quecksilber wird bei kleinen magnetischen Feldstärken beobachtet. 4. Es werden einige mathematische Ergänzungen zu dem Elliptizitätseffekt gegeben.

Einführung. In letzter Zeit sind mehrere Arbeiten über die magnetische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz erschienen [1]). Diese Untersuchungen sind deshalb so interessant, weil sie erstens gestatten, sehr kleine durch ein Magnetfeld bewirkte Frequenzaufspaltungen noch nachzuweisen, und zweitens wichtige Aufschlüsse über den Leuchtvorgang geben. Es lag nun nahe, mit dieser Methode auch kleine elektrische Aufspaltungen zu untersuchen. Bekanntlich ist die elektrische Aufspaltung (Starkeffekt) bei allen Atomen mit Ausnahme von Wasserstoff bei den Resonanzlinien sehr klein. Gemessen wurde diese Aufspaltung bis jetzt überhaupt nur bei den D-Linien von Na, doch beträgt sie nach Versuchen von Ladenburg [2]) 0,01 Å.-E. für 100000 Volt/cm. Bei der Resonanzlinie von Quecksilber ist die Aufspaltung noch viel kleiner, wie aus Versuchen von Paschen und Gerlach [3]) folgt. Ihre Methode zur Messung kleiner Aufspaltungen bestand in dem Nachweis der durch die Aufspaltung verursachten Verbreiterung der Linie und erlaubte, noch eine Aufspaltung von $5 \cdot 10^{-5}$ Å zu erkennen. Ihr Resultat war im Falle elektrischer Felder nur ein negatives. Bei 14000 Volt/cm war die Aufspaltung sicher kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ Å. Die Methode der Polarisationsbeobachtung ist nun viel empfindlicher. Daher wurde mit ihr in der im folgenden beschriebenen Weise erneut nach dem Starkeffekt bei der Hg-Resonanzlinie gesucht.

---

1) Siehe die Literaturangaben in Hanle, Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 4.

2) Ladenburg, ZS. f. Phys. 28, 51. 1924.

3) Paschen und Gerlach, Phys. ZS. 15, 489. 1914.



Versuchsanordnung. Das Licht einer Quarzquecksilberlampe Q wurde durch einen lichtstarken Quarzmonochromator zerlegt, und gleichzeitig wurden durch einen Kalkspat K_1 von jeder Spektrallinie zwei senkrecht zueinander polarisierte Bilder erzeugt. Durch den Spalt Sp_2 wurde der eine polarisierte Strahl der Linie 2536,7 ausgefiltert. Dann wurde er durch die Flußspatlinse L_4 parallel gemacht und fiel durch die Blende Sp_3 in das Starkeffektgefäß. Dieses war ähnlich gebaut wie das Gefäß, welches Ladenburg zu seinen Untersuchungen über den Starkeffekt an den D-Linien von Na benutzt hatte. Es bestand aus einem Glasrohr von 47 mm Durchmesser, in welches zwei halbkugelförmige Elektroden mit einem Stiel aus Messing eingekittet waren. Ihr Durchmesser betrug

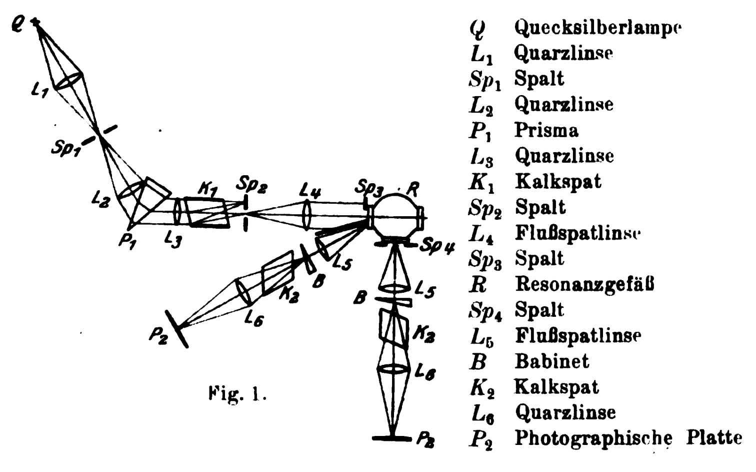


Fig. 1.

34 mm. Sie waren an der Peripherie gut abgerundet, auf Hochglanz poliert und in der aus der Figur ersichtlichen Weise auf der Rückseite und am Rande mit einer dünnen Glashaut überzogen. Der Abstand der Elektroden variierte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 2,5 und 7 mm.

Der Primärstrahl trat durch ein Quarzfenster in das Gefäß ein und durch ein zweites Quarzfenster wieder aus. Ein drittes Quarzfenster war senkrecht dazu angebracht. Auf diese Weise war es möglich, erstens die Fluoreszenzstrahlung in einem Winkel von etwa 25° zur Einstrahlrichtung, zweitens die Fluoreszenzstrahlung senkrecht zur Einstrahlrichtung und drittens das nicht absorbierte Primärlicht zu beobachten. Zur Untersuchung der Polarisationsverhältnisse wurde das Sekundärlicht vermittelst der Flußspatlinse L_5 parallel gemacht und fiel auf einen Babinet B. Letzterer wurde durch einen Nicol hindurch mit einer Quarzlinse L_6 photo-

graphiert. Das Starkeffektgefäß befand sich im Mittelpunkt einer Spule, durch welche das Erdfeld kompensiert wurde.

Versuche im elektrischen Felde. Das elektrische Feld stand bei allen Versuchen vertikal. Die Feldstärke betrug 100000 Volt/cm bei einer Spannung von 30000 Volt und einem Plattenabstand von $^1/_3$ cm. Variiert wurden die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes und die Beobachtungsrichtung.

Versuch 1. Der elektrische Vektor E des einfallenden Lichtes steht vertikal ($// z$). Beobachtet wird senkrecht hierzu und zum Strahlvektor ($// y$), also in der x-Richtung. Die Fluoreszenzstrahlung ist dann mit Feld und ohne Feld linear polarisiert.

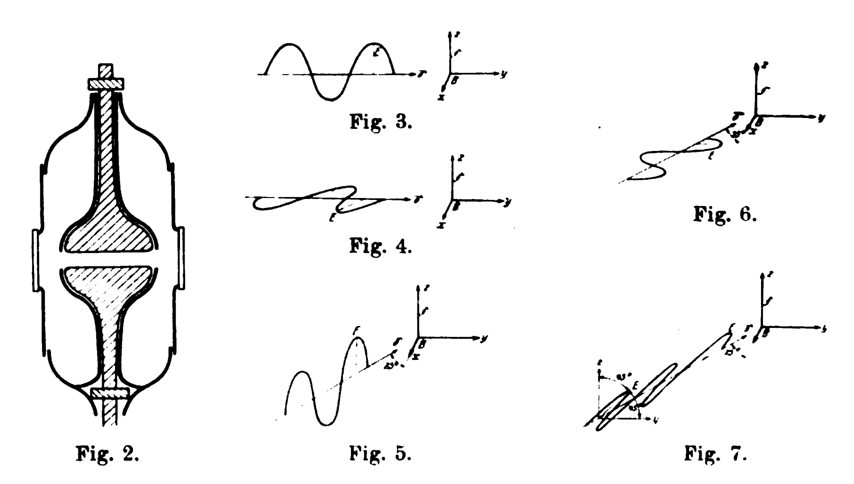


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

Versuch 2. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht horizontal ($// x$). Beobachtet wird wieder in der x-Richtung. Dann ist ohne Feld die Fluoreszenz schwach und fast vollständig unpolarisiert. Durch das elektrische Feld wird sie um ein Vielfaches verstärkt und gleichzeitig stark polarisiert. Der elektrische Vektor des Fluoreszenzlichtes schwingt horizontal ($// y$).

Bei den folgenden Versuchen wurde in einem Winkel von 25° zur Einstrahlrichtung beobachtet.

Versuch 3. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht vertikal ($// z$). Dann ist die Fluoreszenzstrahlung mit und ohne Feld linear polarisiert wie im ersten Versuch.

Versuch 4. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht horizontal. Dann ist das Fluoreszenzlicht ohne Feld ebenfalls in der

Horizontalebene polarisiert, durch das elektrische Feld wird die Polarisation etwas verstärkt.

Versuch 5. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes bildet einen Winkel von 45° mit der Vertikalen. Dann ist die Fluoreszenz ohne Feld ebenfalls in der 45°-Ebene polarisiert (da in der Einstrahlrichtung selbst nicht beobachtet werden kann, stimmt der Winkel aus Gründen der Perspektive nicht genau mit 45° überein, doch liegt der Unterschied innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung). Im elektrischen Felde wird die Fluoreszenzstrahlung völlig depolarisiert. Alle diese Beobachtungen sind bei einer Feldstärke von 100000 Volt/cm gemacht.

Versuch 6. In kleineren elektrischen Feldern ist die Depolarisation bei der zuletzt beschriebenen Anordnung unvollständig. Außer dieser teilweisen Depolarisation wird noch eine Verschiebung der Babinetstreifen beobachtet, d. h. die Fluoreszenzstrahlung ist teilweise elliptisch polarisiert. Der Richtungssinn der Streifenverschiebung, also auch derjenige der Elliptizität, ist unabhängig von dem Richtungssinn des elektrischen Feldes. Bei kleinen Feldern wächst die Elliptizität sehr stark mit dem Felde an. Die hier vorliegenden Beobachtungen gestatten nur rohe Angaben. Bei 10000 Volt/cm beträgt die Elliptizität etwa 10°, bei 20000 Volt/cm 25°, bei 30000 Volt/cm 60°. Bei noch höheren Feldstärken ist die Zunahme weniger groß, bei 40000 Volt/cm beträgt die Elliptizität etwa 70° und erreicht jedenfalls für relativ große Feldstärken nicht mehr als 90°. Allerdings ist die Depolarisation bei Feldern über 40000 Volt/cm schon so groß, daß eine Ausmessung der Streifenverschiebung fast unmöglich wird.

Deutung und Diskussion der Versuche in elektrischen Feldern. Wir wollen nun versuchen, eine Deutung der Meßergebnisse in elektrischen Feldern an Hand der klassischen Theorie zu geben. Hierbei entsteht sogleich eine Schwierigkeit bei der Frage, was für ein klassisches Ersatzmodell wir unseren Vorstellungen zugrunde legen wollen. Im Falle der magnetischen Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz war eine theoretische Betrachtung der Erscheinungen sehr einfach zu geben, da die Wirkung eines Magnetfeldes auf jedes Elektronensystem die gleiche ist, nämlich nur darin besteht, daß das gesamte System eine Präzessionsbewegung um das Magnetfeld macht, ohne seine Struktur zu ändern. So wurde z. B. die Depolarisation und die Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld einfach unter Zugrundelegung eines isotropen Oszillators, dem einfachsten klassischen Ersatzmodell, berechnet. Für einen aniso-

tropen oder einen anharmonischen Oszillator würde sich genau dieselbe Depolarisation und Drehung ergeben.

Anders für elektrische Felder. Hier ist die Art der Einwirkung ganz davon abhängig, was für ein Modell benutzt wird. Ein harmonischer isotroper Oszillator z. B. ändert im elektrischen Felde nur seinen elektrischen Schwerpunkt, dagegen nicht seine Frequenz. D. h. die Strahlung eines solchen Oszillators wird durch ein elektrisches Feld überhaupt nicht beeinflußt. Wir müssen also unsere Modellvorstellung ändern. Wir betrachten mit Voigt einen anharmonischen Oszillator. Dieser erhält im elektrischen Felde verschiedene Frequenz, je nachdem er parallel oder senkrecht zum Felde schwingt, d. h. der Oszillator wird anisotrop. Schwingt er, wie in unserem Falle, ursprünglich schief zu den Feldlinien, so erhalten seine Komponenten parallel und senkrecht zur Feldrichtung verschiedene Frequenz. Daher setzen sie sich nur im ersten Augenblick zu einer linearen Schwingung zusammen. Nach einiger Zeit sind ihre Schwingungen gegeneinander phasenverschoben, daher ist die Resultierende keine Gerade, sondern eine Ellipse, das Licht wird elliptisch. Mit der Zeit wächst die Phasenverschiebung und damit die Elliptizität. Ferner muß man berücksichtigen, daß die Amplituden infolge der Strahlungsdämpfung mit der Zeit abklingen. Alles in allem ergibt sich folgendes Bild. Der anharmonische Oszillator schwingt im elektrischen Felde allmählich elliptisch und verkleinert gleichzeitig seine Amplitude. Die Ausstrahlung erhält man, wenn man alle Schwingungen von verschiedener Elliptizität und Amplitude addiert, wie sie etwa in Fig. 8 gezeichnet sind. Die resultierende Strahlung ist dann teilweise depolarisiert, und der polarisierte Anteil ist elliptisch. Eine genaue Rechnung ergibt für den Polarisationsgrad

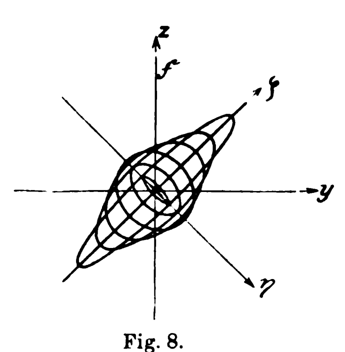


Fig. 8.

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{k}\right)^2}}$$

und für die Elliptizität δ

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta}{k},$$

hierin ist k die Dämpfungskonstante, Δ die Aufspaltung im elektrischen Felde.

Mit dieser Formel läßt sich nun aus den Beobachtungen die Aufspaltung im elektrischen Felde berechnen. Bei 20000 Volt betrug die Elliptizität etwa 20°. Die Dämpfungskonstante ist aus der Drehung der Polarisationsebene oder der Depolarisation im Magnetfeld bekannt. Ihr Wert beträgt 10^{+7} sec^{-1}. Hieraus berechnet sich eine Aufspaltung von $0{,}5 \cdot 10^7$ sec^{-1} oder in Wellenlängen 10^{-5} Å. Dies entspricht einer Aufspaltung in einem Magnetfeld von 1,5 Gauß.

Über die Abhängigkeit der Aufspaltung vom elektrischen Felde läßt sich folgendes sagen. Der Sinn der Streifenverschiebung, also der Sinn der Elliptizität, ist unabhängig von dem Richtungssinn des elektrischen Feldes. Daher ist die Aufspaltung sicher eine gerade Funktion der Feldstärke. Die bisher allerdings mehr qualitativen Beobachtungen lassen sich durch eine quadratische Abhängigkeit am besten deuten. Dies steht in Einklang sowohl mit den Beobachtungen von Ladenburg an den *D*-Linien als auch mit den Folgerungen aus der Voigtschen Theorie des anharmonischen Oszillators.

Aus der Formel ist ferner zu entnehmen, daß für sehr kleine elektrische Felder die Elliptizität linear mit der Aufspaltung, also nach obigem quadratisch mit der Feldstärke, für größere Felder langsamer ansteigt und für sehr große Feldstärken einem Grenzwert von 90° zustrebt. Die Beobachtungen ergeben ebenfalls, daß die Zunahme der Streifenverschiebung bei höheren Feldstärken immer langsamer erfolgt. Die größte beobachtete Elliptizität beträgt 70°.

Die klassische Theorie des anharmonischen Oszillators ist also imstande, den Elliptizitätseffekt wiederzugeben. Dagegen scheint sie bei der Deutung des zweiten Versuchs vollständig zu versagen. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht hier senkrecht zum elektrischen Felde. Dieses ändert nach der oben entwickelten klassischen Theorie nur seine Frequenz, nicht seine Schwingungsrichtung. Also dürfte der Polarisationszustand des Fluoreszenzlichtes durch das elektrische Feld nicht beeinflußt werden, speziell in unserer Beobachtungsrichtung müßte die Fluoreszenz mit und ohne Feld unpolarisiert sein. Die Beobachtung zeigt aber, daß die Fluoreszenz durch das elektrische Feld in der Horizontalebene stark polarisiert wird. Nun ist allerdings die Fluoreszenz schon ohne Feld, wenn auch ganz schwach, polarisiert. Diese Polarisation kann nur durch Störungen verursacht sein. Es liegt nun der Einwand nahe, daß auch die durch das Feld verursachte Intensitätsvermehrung und Polarisationserhöhung durch solche Störungen verursacht werden. Daß dem nicht so ist, glaubt der Verfasser durch eine



ausführliche Diskussion über diesen Punkt weiter unten darlegen zu können.

Natürlich wäre ein weiterer experimenteller Entscheid bei der Tragweite der später zu ziehenden Folgerungen sehr erwünscht und durch Beobachtung der Fluoreszenzstrahlung parallel zum Felde möglich. In diesem Falle ist bei Anregung mit linear polarisiertem Licht die beobachtete Fluoreszenzstrahlung ohne Feld wieder linear polarisiert und dürfte nach der klassischen Theorie durch das elektrische Feld in ihrem Polarisationszustand nicht beeinflußt werden. Nach dem oben beschriebenen Versuch bei Beobachtung senkrecht zum Felde wird aber eine Veränderung in Gestalt einer Depolarisation zu erwarten sein. Wegen äußerer Umstände mußte die Arbeit vorzeitig abgebrochen werden, doch sind solche Versuche mit Beobachtung parallel zum Felde neuerdings in Angriff genommen.

Auch ohne diesen Kontrollversuch können aus den Beobachtungen senkrecht zum Felde eindeutige Schlüsse gezogen werden. Theoretisch dürfte ja in dieser Richtung überhaupt keine Fluoreszenz ausgestrahlt werden, wenn man den Betrachtungen einen isotropen Oszillator zugrunde legt. Die tatsächlich beobachtete Strahlung kann nun verschiedene Ursachen haben, Fehler der Perspektive, Stöße der Atome, sekundäre und tertiäre Resonanz, falsches Licht u. a. Die sperspektivische Beobachtung läßt sich nie ganz vermeiden, da man eben mit endlichen Öffnungswinkeln arbeiten muß. Durch Stöße kann die durch die Anregung gegebene Vorzugsrichtung der Resonatoren gestört und dadurch Ausstrahlung auch in der Beobachtungsrichtung bewirkt werden. Dasselbe gilt von sekundärer und tertiärer Fluoreszenz, diese kann sogar polarisiert sein, und zwar hängt dies von den geometrischen Verhältnissen im Resonanzgefäß ab. Auch das falsche Licht kann polarisiert sein. Wenn man den Dampfdruck erniedrigt und durch gute Justierung falsches Licht möglichst abzublenden sucht, wird tatsächlich die Polarisation ohne Feld nahezu unmerklich.

Daher scheint dem Verfasser der Schluß berechtigt, daß die Polarisation der Resonanzfluoreszenz ohne Feld auf Störungen beruht. Somit bleibt nur die Polarisation durch das elektrische Feld bestehen, und dieses widerspricht, wie oben ausgeführt, den klassischen Modellvorstellungen.

Dies zwingt uns, den Boden der klassischen Theorie zu verlassen und uns der Quantentheorie zuzuwenden. Wir behandeln zuerst den Fall relativ großer Felder. Das Aufspaltungsschema von 2536,7 im elektrischen Felde ist in Fig. 9 dargestellt. Das Grundniveau ist nicht

aufgespalten. Das obere Niveau ist in drei Einzelniveaus aufgespalten, von denen zwei energetisch zusammenfallen, sich aber durch die verschiedene Einstellung der Atome gegenüber dem Felde unterscheiden. Von den oberen Niveaus sind drei Übergänge möglich, die zwei σ-Komponenten und eine π-Komponente ergeben. Die σ-Komponenten, welche von den energetisch gleichen Niveaus ausgehen, haben auch gleiche Energie, aber wegen der verschiedenen Einstellung der Atome verschiedenen Polarisationszustand, sie sind links und rechts zirkular polarisiert. Weil ein Atom nicht in gleicher Zeit verschiedene Einstellungen gegenüber dem Felde haben kann, entsprechen die Niveaus mit $m = +1$ und $m = -1$ zwei verschiedenen Atomen. Die Frage ist nun die, ob die Strahlungen dieser beiden Atome miteinander interferieren. Auf diesen sehr wichtigen Punkt hat uns freundlicherweise Herr Pauli-Hamburg aufmersam gemacht. Interferieren die beiden Schwingungen, so ist ihre Resultante eine lineare Schwingung in der Richtung des elektrischen Vektors des anregenden Lichtes, und die Ausstrahlung muß in der Feldrichtung linear polarisiert sein. Interferieren sie nicht, so muß die Austrahlung links und rechts zirkular polarisiert, d. h. soviel wie unpolarisiert sein. Aus versuchstechnischen Gründen wurde nicht in der Feldrichtung, sondern senkrecht dazu in Richtung des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtes beobachtet. Hier muß im Falle der Kohärenz der zirkularen Schwingungen die Ausstrahlung unpolarisiert, im Falle der Inkohärenz in der Horizontalebene linear polarisiert sein. Das letztere entspricht ganz den Beobachtungen. D. h. also, die von zwei verschiedenen Atomen ausgesandten links und rechts zirkular polarisierten Schwingungen gleicher Frequenz interferieren nicht untereinander.

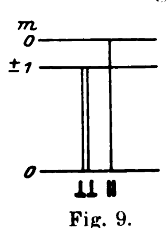


Fig. 9.

Auch alle anderen Versuche lassen sich quantentheoretisch deuten. Wir wollen sie der Reihe nach durchsprechen.

Versuch 1. Es wird im elektrischen Felde die π-Komponente angeregt und wieder ausgsstrahlt, daher ist das in der x-Richtung beobachtete Fluoreszenzlicht linear polarisiert.

Versuch 2. Es werden die σ-Komponenten angeregt. Sie strahlen in der Ebene der zirkularen Schwingungen linear polarisiertes Licht aus.

Versuch 3. Wie bei Versuch 1.

Versuch 4. Hier werden wieder die σ-Komponenten angeregt und strahlen in der Ebene der zirkularen Schwingungen linear polarisiertes

Licht aus. Auch ohne Feld ist hier die Strahlung polarisiert. Die kleine Verstärkung der Polarisation im elektrischen Felde rührt davon her, daß man nicht direkt in der Einstrahlrichtung beobachtet und daher der Effekt von Fall 2 sich teilweise überlagert.

Versuch 5. Bei relativ großen Feldern werden π- und σ-Komponenten in gleicher Stärke angeregt und geben zusammen unpolarisiertes Licht. Die Notwendigkeit der Depolarisation folgt schon aus der Inkohärenz der Komponenten.

Die Quantentheorie ist also in der Lage, sämtliche Erscheinungen in starken elektrischen Feldern zu deuten, indem sie eine Aufspaltung der feldlosen Terme in verschiedene Einzelterme annimmt, die sich durch ihre Einstellung gegenüber dem elektrischen Felde (Richtungsquantelung) und teilweise auch durch ihre Energie unterscheiden. Diese Richtungsquantelung im elektrischen Felde ist zunächst unabhängig von der Größe des Feldes. Die einfachste Annahme wäre, daß sie schon in den kleinsten Feldern vollständig ist, und eine Folge davon, daß niemals die σ-Komponenten unter sich oder π- und σ-Komponenten interferieren könnten. Nun zeigt jedoch der Ellipdizitätseffekt, welcher in Versuch 6 beschrieben wurde, deutlich, daß eine solche Interferenz von π- und σ-Komponenten möglich ist. Um also nicht in Widerspruch mit diesem Experiment zu kommen, müssen wir die Annahme einer vollständigen Richtungsquantelung bei kleinen Feldern fallen lassen. Wir kommen vielmehr zu dem Ergebnis, daß die Richtungsqantelung bei solchen Feldstärken nicht oder nur teilweise vorhanden ist, bei denen die Dämpfungskonstante größer oder vergleichbar ist mit der Frequenzaufspaltung. Für größere Feldstärken wird bei diesem Versuch die (auch klassisch berechenbare) Depolarisation durch die Frequenzaufspaltung so groß, daß keine Möglichkeit besteht, hier für oder gegen die Richtungsquantelung zu entscheiden.

Andererseits ist die Depolarisation in Versuch 2 ein direktes Maß für die Stärke der Richtungsquantelung. Aus der Feldstärke, bei welcher hier die Depolarisation beträchtlich wird, folgt der Satz: Die Richtungsquantelung tritt dann ein, wenn die Dauer der durch das Feld neu hinzukommenden Periode vergleichbar wird mit der Lebensdauer des Anregungszustandes.

Die Untersuchung der Polarisationserscheinungen im elektrischen Felde bietet eine Möglichkeit, das allmähliche Einsetzen der Richtungsquantelung genau zu verfolgen und zu studieren. Man muß nur die Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom elektrischen Felde in Versuch 2 genau messen. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom magneti-

schen Felde ist schon sehr genau untersucht, und zwar für den Fall, daß die beiden σ-Komponenten beobachtet wurden. Die Verhältnisse liegen aber hier sehr ungünstig, weil sich zwei Effekte überlagern, erstens die Depolarisation, die mit der (auch klassisch zu erwartenden) Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld verbunden ist, und zweitens die Depolarisation, die von dem Einsetzen der Richtungsquantelung herrührt. Im elektrischen Felde fällt nun die Drehung und die damit verbundene Depolarisation weg, da die beiden σ-Komponenten gleiche Frequenz haben, und es bleibt nur die Depolarisation infolge der Richtungsquantelung.

Einwände. Es ist notwendig, einem Einwand zu begegnen, der gegen die Deutung des Elliptizitätseffektes als Starkeffekt erhoben werden kann. Es bestände nämlich die Möglichkeit, daß die beobachtete Elliptizität durch eine elektrische Doppelbrechung im Quarz oder im Hg-Dampf verursacht wird (elektrischer Kerreffekt). Das Licht durchsetzt zweimal eine Quarzplatte. Im elektrischen Felde zeigen die meisten Gläser eine mehr oder minder große Doppelbrechung. Die Quarzplatte, um die es sich hier handelt, befindet sich allerdings nicht direkt im elektrischen Felde zwischen den Elektroden, immerhin könnte die Streuung des Feldes genügen, um eine Doppelbrechung von der beobachteten Größe zu erzeugen. Diese Doppelbrechung müßte nun für alle Teile der Linie gleich sein. Es wurde daher einfach das durchgehende Licht, welches ebenfalls zwei Quarzplatten durchsetzt, auf eine Elliptizität im elektrischen Felde untersucht. Davon war keine Spur vorhanden. Hiermit ist dieser Einwand hinfällig geworden.

Wichtiger ist es, die zweite Möglichkeit zu untersuchen, daß die beobachtete Doppelbrechung ein elektrischer Kerreffekt im Hg beim Durchgang des Lichtes durch den Hg-Dampf im Starkeffektgefäß sei. Hierfür können drei Gegenbeweise erbracht werden. Erstens ist der analoge Fall bei magnetischen Feldern in einer früheren Arbeit des Verfassers behandelt und genau bekannt. Es handelte sich damals darum, ob der Dreheffekt nicht in einem Faradayeffekt beim Durchgang des Lichtes durch den Hg-Dampf im Magnetfeld besteht. Durch eingehende Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß dies nicht zutrifft. Wie in einem Anhang zu vorliegender Arbeit noch deutlicher gezeigt wird, ist die Dispersionserscheinung im Magnetfeld, also der Faradayeffekt, viel kleiner als der Dreheffekt bei der Fluoreszenz. Es ist nun ziemlich sicher, daß dies auch für elektrische Felder gilt, daß also auch dort die Dispersionserscheinung, der elektrische Kerreffekt, viel kleiner ist als die Fluoreszenzerscheinung, der Elliptizitätseffekt.



Ein zweiter Gegenbeweis wurde experimentell auf folgende Weise erbracht. In den Sekundärstrahlengang wurde ein Absorptionsgefäß, in welchem sich Quecksilberdampf von niederem Druck befand, eingeschaltet und hierdurch der Kern der Resonanzlinie wegabsorbiert. Wenn nun der Elliptizitätseffekt eine elektrische Doppelbrechung im Quecksilberdampf wäre, so müßte sich die Größe der Elliptizität bei diesem Versuch ändern. Tatsächlich aber wurde nur die Intensität auf einen Bruchteil geschwächt, die Größe der Streifenverschiebung und damit der Elliptizität blieb dieselbe.

Ein dritter Gegenbeweis wurde dadurch geliefert, daß der Lichtweg im Quecksilberdampf vergrößert wurde. Die Dispersionserscheinung muß mit der Größe dieses Lichtweges wachsen. Die Fluoreszenzerscheinung ist nur abhängig von der Dauer des Fluoreszenzaktes, also der Lebensdauer. Daher läßt sich durch Vergrößerung des Lichtweges im Quecksilberdampf zwischen Dispersionserscheinung und Fluoreszenzerscheinung entscheiden. Die Anordnung wurde so getroffen, daß der Primärstrahl entweder durch die Blende B_1 oder B_2 in das Starkeffektgefäß eintreten konnte. Auf diese Weise war es möglich, den mittleren Lichtweg des Primärstrahls und des Sekundärstrahls im Quecksilberdampf zu verdoppeln. Die elektrische Doppelbrechung hätte sich dann ebenfalls verdoppeln müssen. Davon war keine Spur vorhanden. Die Elliptizität war unabhängig von der Größe des Lichtweges. Hiermit ist eindeutig bewiesen, daß der Elliptizitätseffekt wirklich eine Fluoreszenzerscheinung ist.

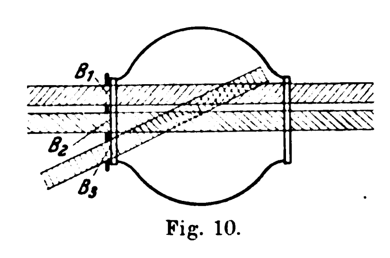


Fig. 10.

Versuche in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern.

Eine Reihe weiterer Untersuchungen betraf die Polarisationserscheinungen in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern. Auch hier sollen die einzelnen Möglichkeiten der Reihe nach durchgesprochen werden. Das elektrische Feld stand bei allen Versuchen vertikal ($// z$).

Fall 1. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht vertikal ($// z$). Beobachtet wird senkrecht hierzu und zum Strahlvektor ($// x$).

Im elektrischen Felde allein wird also die π-Komponente angeregt und als lineare Schwingung beobachtet.

a) Das Magnetfeld liegt in der x-Richtung ($\mathfrak{H}_1$), dann werden im Magnetfeld die σ-Komponenten angeregt; ihre Ausstrahlung in der x-Richtung ist unpolarisiert. Beobachtet wurde ohne Feld starke Polarisation, in einem elektrischen Felde von 60000 Volt/cm ebenfalls starke Polarisation, in einem Magnetfeld von 1 Gauß starke Depolarisation und in beiden Feldern zusammen wieder erhöhte Polarisation.

b) Das Magnetfeld liegt in der y-Richtung ($\mathfrak{H}_2$). Im Magnetfeld werden die σ-Komponenten so angeregt, daß ihre Ausstrahlung in der x-Richtung in der Vertikalen linear polarisiert ist. In diesem Falle ist

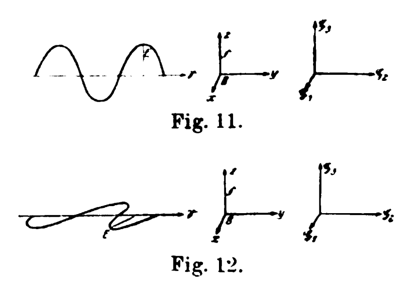


Fig. 11.

Fig. 12.

also die Polarisation im elektrischen und magnetischen Felde dieselbe, daher auch im kombinierten elektrischen und magnetischen Felde; dieser Fall ist also ganz uninteressant.

c) Das Magnetfeld liegt in der z-Richtung ($\mathfrak{H}_3$). Es wird die π-Komponente angeregt und in der x-Richtung linear polarisiertes Licht ausgestrahlt. Dies ergibt dieselben Verhältnisse wie in 1 b).

Fall 2. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht horizontal ($// x$). Beobachtet wird ebenfalls parallel x. Im elektrischen Felde werden die σ-Komponenten angeregt, ihre Ausstrahlung in der x-Richtung ist in der Horizontalebene linear polarisiert.

a) Das Magnetfeld liegt in der x-Richtung ($\mathfrak{H}_1$). Dann wird die π-Komponente angeregt. Es wurde nun folgendes beobachtet. Ohne Felder ist die Fluoreszenz in der x-Richtung schwach und unpolarisiert und bleibt es auch in einem Magnetfeld von 4 Gauß. (Eigentlich dürfte in der x-Richtung überhaupt keine Ausstrahlung erfolgen, was man beobachtet, ist also durch Störungen verursacht, durch sekundäre und tertiäre Resonanz, Wirkung von Stößen, perspektivische Beobachtungsfehler usw.) In einem elektrischen Felde von 60000 Volt/cm wird in Abwesenheit von magnetischen Feldern die Ausstrahlung verstärkt und gleichzeitig



polarisiert. Durch ein Magnetfeld von 1 Gauß wird die Polarisation wieder etwas geschwächt, bei 2 Gauß noch stärker, bei 3 Gauß ist sie schon ganz gering und bei 4 Gauß nahezu verschwunden, Das heißt: Ist das elektrische Feld groß und das magnetische klein, so quanteln sich die Atome im elektrischen Felde, daher werden die elektrischen σ-Komponenten angeregt und hier als linear polarisiertes Licht beobachtet. Ist der Einfluß des magnetischen Feldes stärker als der des elektrischen, so quanteln sich die Atome im magnetischen Felde, daher werden die magnetischen π-Komponenten angeregt und hier als unpolarisiertes Licht beobachtet.

b) Das Magnetfeld liegt in der y-Richtung ($\mathfrak{H}_2$). Dann werden die σ-Komponenten so angeregt, daß die Strahlung in der Vertikalebene polarisiert ist. Im elektrischen Felde allein, wo ebenfalls die σ-Komponenten angeregt werden, ist die Strahlung in der Horizontalebene polarisiert. Kombiniert man beide Felder, so müssen sich diese beiden Einwirkungen überlagern. Hält man das elektrische Feld konstant auf 60000 Volt/cm und überlagert ihm allmählich ein immer stärkeres magnetisches Feld, so beobachtet man folgendes. Ohne Magnetfeld ist die Strahlung stark in der Horizontalebene polarisiert. In einem Magnetfeld von 1,5 Gauß ist sie noch mäßig stark polarisiert, bei 1 Gauß ist sie nahezu völlig unpolarisiert[1]), bei 1,5 Gauß ist sie immer noch nahezu unpolarisiert, der schwach polarisierte Anteil schwingt jetzt in der Vertikalebene. Bei 2 Gauß ist sie wieder stark und in der Vertikalebene polarisiert. Die Ebene der Polarisation wird also gegeben durch das größere von beiden Feldern. Z. B. ist ein elektrisches Feld von 60000 Volt/cm größer als ein Magnetfeld von 0,8 Gauß, wie folgender Versuch zeigt. Im elektrischen Felde allein war die Strahlung stark in der Horizontalen polarisiert, in dem Magnetfeld allein stark in der Vertikalen. In beiden Feldern zusammen war sie schwach in der Horizontalen polarisiert, während ohne Felder überhaupt die Polarisation nahezu Null war. (Die kleine Restpolarisation muß auch hier auf Störungen zurückgeführt werden.)

Hingegen ist ein Magnetfeld von 2 Gauß stärker als ein elektrisches Feld von 60000 Volt/cm. Dies beweist folgender Versuch. Im elek-

[1]) Die Polarisation wurde bei diesen Versuchen aus der Schärfe der Babinetstreifen geschätzt. Daher ist nicht gesagt, daß in diesem speziellen Falle das Licht nicht in einer anderen Ebene als der vertikalen oder horizontalen polarisiert ist, indem bei Gleichheit der elektrischen und magnetischen Einwirkung eine Drehung der Polarisationsebene stattfindet. Versuche mit einem Drehquarzkeil statt eines Babinets würden hierüber Aufschluß geben.

trischen Felde allein ist die Fluoreszenz stark in der Horizontalen polarisiert, im magnetischen Felde allein stark in der Vertikalebene, in beiden Feldern zusammen ist sie schwach, und zwar jetzt in der Vertikalebene polarisiert, ohne Felder ist sie nahezu unpolarisiert. Wenn also die Felder miteinander konkurrieren, so gibt das stärkere den Polarisationszustand an, und sind sie beide gleich stark, so stören sie sich gegenseitig so, daß die Ausstrahlung depolarisiert scheint.

c) Das Magnetfeld liegt in der z-Richtung ($\mathfrak{H}_3$). Dann werden die σ-Komponenten angeregt und die Fluoreszenz ist in der Horizontalebene polarisiert, genau wie im elektrischen Felde, daher auch in einer Kombination beider Felder.

Fall 3. Der elektrische Vektor des erregenden Lichtes steht vertikal ($//z$). Beobachtet wird in einem Winkel von 25° zur Einstrahlrichtung. Die Beobachtungen im elektrischen und magnetischen Felde entsprechen auch hier ganz den Erwartungen. Liegt z. B. das Magnetfeld in der Winkelhalbierenden der x- und y-Achse, so wird durch 2 Gauß die Fluoreszenz

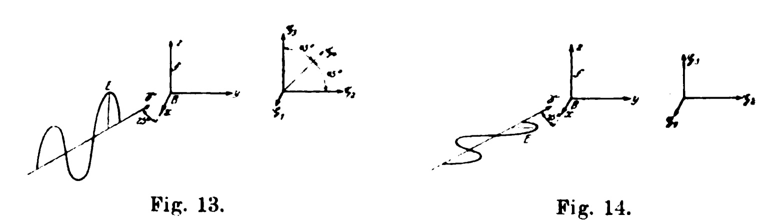


Fig. 13. Fig. 14.

völlig depolarisiert. Durch ein elektrisches Feld in der z-Richtung wird die Polarisation auf die frühere Stärke wiederhergestellt. Erhöht man das Magnetfeld auf 5 Gauß, so bleibt die Polarisation immer noch ziemlich stark, bei 8 Gauß wird sie schwächer, bei 14 Gauß sehr schwach und bei 20 Gauß ist die Depolarisation vollständig.

Fall 4. Der elektrische Vektor des erregenden Lichtes steht horizontal. Beobachtet wird in einem Winkel von 25° zur Einstrahlrichtung. Auch hier ergeben die Beobachtungen genau das, was theoretisch zu erwarten war.

Fall 5. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes bildet einen Winkel von 45° mit der Vertikalen. Im elektrischen Felde werden dann π- und σ-Komponenten in gleicher Stärke angeregt, daher ist die Fluoreszenzstrahlung in der Einstrahlrichtung selbst wenigstens für große Feldstärken depolarisiert. Beobachtet wird nun in einem Winkel von 25° zur Einstrahlrichtung.



a), b) und c) Das Magnetfeld liegt in der x-, y- oder z-Richtung ($\mathfrak{H}_1$, $\mathfrak{H}_2$ oder $\mathfrak{H}_3$), dann ist immer die Fluoreszenzstrahlung depolarisiert. Die Depolarisationen durch das elektrische und das magnetische Feld überlagern sich dann einfach. Daher war bei allen Beobachtungen die Fluoreszenzstrahlung unpolarisiert.

d) Das Magnetfeld liegt in der Winkelhalbierenden zur z- und y-Achse ($\mathfrak{H}_4$). Dann wird die Polarisation durch ein Magnetfeld allein nicht geändert, da nur die π-Komponente angeregt wird. In einem elektrischen Felde von etwa 80000 Volt/cm ist die Strahlung vollständig depolarisiert, durch ein Magnetfeld von 10 Gauß wird sie wieder vollständig polarisiert. Bei einem Magnetfeld von 1 Gauß und einem elektrischen Felde von 80000 Volt/cm ist die Strahlung noch unpolarisiert, bei 3 Gauß schwach und bei 5 Gauß mäßig stark polarisiert. Bei 7 Gauß ist die Polarisation schon sehr gut.

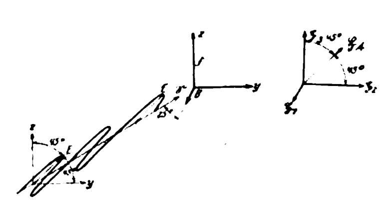


Fig. 15.

Das Ergebnis der Versuche in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern läßt sich folgendermaßen zusammenfassen. Sowohl im elektrischen wie im magnetischen Felde tritt Richtungsquantelung ein. Dabei muß man bei der Ausstrahlung mit π-Komponenten parallel zum Felde und σ-Komponenten senkrecht zum Felde rechnen. Ist nun das Magnetfeld klein gegenüber dem elektrischen Felde, so verhält sich die Ausstrahlung so, als ob nur eine elektrische Richtungsquantelung da sei, man hat also nur mit den π- und σ-Komponenten des elektrischen Feldes zu rechnen. Ist das Magnetfeld größer als das elektrische Feld, so verhält sich die Strahlung so, als ob nur das magnetische Feld da sei, die Atome sind im magnetischen Felde richtungsgequantelt, wir haben daher nur mit den π- und σ-Komponenten des magnetischen Feldes zu rechnen. Sind beide Felder gleich stark, so existiert keine bestimmte Quantelung. Als die größere Feldstärke gilt hierbei diejenige, welche die größere Frequenzaufspaltung bewirkt.

Der Faradayeffekt bei 2536,7 von Hg.

Im Anschluß an diese Untersuchung soll eine Ergänzung zu einer früheren Arbeit des Verfassers gegeben werden. Es handelt sich um den Faradayeffekt in der Nähe der Resonanzlinie 2536,7. Dieser konnte jetzt auch bei kleinen Feldstärken von einigen Gauß nachgewiesen werden.

Sehr wesentlich ist, daß man als Lichtquelle eine gut gekühlte Quecksilberlampe benutzt. Dann kann mit einem Absorptionsrohr von 40 cm Länge ein Faradayeffekt noch bei 2 Gauß durch Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols erkannt werden. Wird der Kern der Linie durch ein Absorptionsgefäß herausabsorbiert, so bleibt die Aufhellung bestehen. Dies beweist, daß der Effekt am Rande der Linie auftritt und daher kein inverser Zeemaneffekt sein kann. Durch Gaszusatz wird die Aufhellung vermindert, und zwar erst bei einem solchen Gasdruck, bei dem die Verbreiterung der Absorptionslinie merklich wird.

Mathematische Ergänzungen.

Die Formeln für den Polarisationsgrad und die Elliptizität im elektrischen Felde ergeben sich auf folgende Weise. Der Oszillator schwinge ursprünglich in der ζ-Richtung (s. Fig. 8). Seine Schwingungsfrequenzen in der z- und y-Richtung seien bzw. ω_1 und ω_2. Die Abklingungsfunktion sei e^{-kt}. Dann ist die Amplitude der Schwingungen in der z- und y-Ebene zur Zeit t

$$z_t = \frac{1}{2}\sqrt{2}\cos\omega_1 t\, e^{-\frac{k}{2}t},$$

$$y_t = \frac{1}{2}\sqrt{2}\cos\omega_2 t\, e^{-\frac{k}{2}t}$$

und die Amplitude in der ζ- und η-Richtung

$$\zeta_t = \frac{1}{2} e^{-\frac{k}{2}t}[\cos\omega_1 t + \cos\omega_2 t],$$

$$\eta_t = \frac{1}{2} e^{-\frac{k}{2}t}[-\cos\omega_1 t + \cos\omega_2 t],$$

und die Gesamtintensität in der ξ- und η-Richtung also

$$J_\zeta = \int \zeta_t^2\, dt = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}\right),$$

$$J_\eta = \int \eta_t^2\, dt = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}\right)$$

und damit der Polarisationsgrad, bezogen auf das ζ-, η-Achsensystem,

$$\pi' = \frac{J_\zeta - J_\eta}{J_\zeta + J_\eta} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}. \tag{1}$$

Dies wäre also der Polarisationsgrad, wie er etwa durch Vergleich der Intensitäten der beiden Bilder eines Doppelsichtprismas gemessen werden würde.

Benutzt man, wie bei den vorliegenden Beobachtungen, einen Babinet, so muß man folgende Betrachtungen anstellen. Der Babinet sei so orientiert, daß die an irgend einer Stelle durch den Babinet gehende in der z-Richtung linear polarisierte Schwingung nicht geändert, die in der y-Richtung linear polarisierte Schwingung um den Winkel δ phasenverschoben wird. δ ist proportional der



Dicke des Babinets an der betreffenden Stelle, wächst also linear mit der Entfernung von der Keilkante. Daher ist die Amplitude der Schwingung des Oszillators nach der Zeit t nach Durchgang durch den Babinet an der Stelle δ

$$z_{t,\delta} = \frac{1}{2}\sqrt{2}\, e^{-\frac{k}{2}t} \cos \omega_1 t,$$

$$y_{t,\delta} = \frac{1}{2}\sqrt{2}\, e^{-\frac{k}{2}t} \cos (\omega_2 t + \delta).$$

Der mit dem Babinet kombinierte Nicol läßt nur die Komponenten in der ζ-Richtung durch

$$\zeta_{t,\delta} = \frac{1}{2} e^{-\frac{k}{2}t} [\cos \omega_1 t + \cos (\omega_2 t + \delta)].$$

Photographiert man den Babinet, so wird also die Intensität der Strahlung an der Stelle δ

$$J_\delta = \int \zeta^2_{t,\delta}\, d t = \frac{1}{4}\left(1 + \frac{k \cos \delta - (\omega_2 - \omega_1) \sin \delta}{k^2 + (\omega_2 - \omega_1)^2}\right).$$

Wir fragen nun, wo liegt die maximale Intensität der Strahlung. Zu diesem Zwecke bilden wir

$$\frac{\partial J_\delta}{\partial \delta} = 0$$

und bestimmen hieraus die Lage des Maximums zu

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\omega_2 - \omega_1}{k}. \tag{2}$$

Das Maximum ist mit der Mitte der Polarisationsstreifen identisch. β gibt die Streifenverschiebung an, also die Elliptizität des Lichtes.

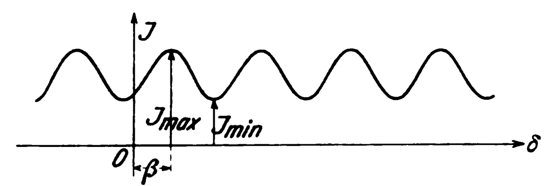


Fig. 16.

Die maximale Intensität erhält man, wenn man diesen Wert von δ in den Ausdruck für J_δ einsetzt. Es wird

$$J_{\max} = 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}}.$$

Ebenso erhält man für das Minimum der Intensität

$$J_{\min} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}}.$$

Damit wird der Polarisationsgrad

$$\pi = \frac{J_{\max} - J_{\min}}{J_{\max} + J_{\min}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}}. \tag{3}$$

Dies ist der Polarisationsgrad, wie man ihn aus dem Verlauf der Intensität der Babinetstreifen bestimmen würde. Dies ist der eigentliche Polarisationsgrad. Er unterscheidet sich von dem obigen Wert [Formel (1)] deshalb, weil bei der Berechnung des letzteren der Elliptizität des Lichtes nicht genügend Rechnung getragen wird, wie man leicht einsehen kann.

Die Abhängigkeit der Elliptizität und Depolarisation von der elektrischen Feldstärke ist fast genau dieselbe wie die Abhängigkeit der Drehung der Polarisationsebene und Depolarisation vom Magnetfeld. Schreibt man die elektrische Aufspaltung

$$\omega_2 - \omega_1 = \Delta$$

und ebenso die magnetische Aufspaltung

$$2v = \theta,$$

so ist die Elliptizität im elektrischen Felde

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta}{k},$$

der Polarisationsgrad im elektrischen Felde

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{k}\right)^2}} \quad \text{bzw.} \quad \pi' = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta}{k}\right)^2},$$

die Drehung im magnetischen Felde

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{\theta}{k}$$

und der Polarisationsgrad im magnetischen Felde

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\theta}{k}\right)^2}} \quad \text{bzw.} \quad \pi' = \frac{1}{1 + \left(\frac{\theta}{k}\right)^2}.$$

Der einzige Unterschied zwischen elektrischen und magnetischen Feldern ist der, daß die Drehung der Polarisationsebene einen Grenzwert bei 45°, der Elliptizität einen solchen bei 90° erreicht. Den Polarisationsgrad π' im magnetischen Felde erhält man, wenn man ihn auf ein Koordinatensystem bezieht, dessen eine Achse die Anfangslage des Oszillators bildet. Den (wahren) Polarisationsgrad π erhält man, wenn man berücksichtigt, daß die Richtung der maximalen Intensität gegenüber der Anfangsstellung des Oszillators um den Winkel φ gedreht ist, und den Polarisationsgrad auf diese Richtung und die Senkrechte hierzu bezieht. Experimentell wird vermittelst eines feststehenden Doppelsichtprismas der Polarisationsgrad π' gemessen. Die Beobachtungen von Wood über den Verlauf der Depolarisation im Magnetfeld müssen also erst umgerechnet werden, um den wahren Polarisationsgrad zu erhalten. Für kleine Felder und damit große Polarisationsgrade stimmen die beiden Formeln überein, für große Felder und kleine Polarisationsgrade unterscheiden sie sich sehr beträchtlich. Aus einer Messung des Intensitätsverlaufs der Polarisationsstreifen eines Drehquarzkeils würde man den wahren Polarisationsgrad π direkt erhalten.

Zusammenfassung.

1. Die Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Hg durch elektrische Felder (Starkeffekt) wird untersucht. Je nach der Versuchsanordnung wird die Polarisation erhöht oder vermindert. Bei

schwachen Feldern tritt in einem speziellen Falle eine Elliptizität verbunden mit einer teilweisen Depolarisation auf. Diese Elliptizität ist kein elektrischer Kerreffekt, sondern ein Starkeffekt während des Fluoreszenzaktes. Sie kann mit einem einfachen klassischen Modell gedeutet werden. Andere Versuche lassen sich hingegen nicht klassisch deuten. Die Quantentheorie wird allen Erscheinungen gerecht. Hiernach tritt eine Aufspaltung in π- und σ-Komponenten ein. Es wird nur die Zusatzannahme notwendig, daß bei kleinen Feldern keine oder nur unvollständige elektrische Richtungsquantelung besteht.

2. Versuche in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern zeigen, daß für die Polarisation der Ausstrahlung nur das jeweils stärkere Feld maßgebend ist. Die Deutung besteht in einer strengen Richtungsquantelung entweder in dem einen oder dem anderen Felde. Hierbei gilt als stärkeres Feld dasjenige, welches die größere Frequenzaufspaltung hervorbringt.

3. Der Faradayeffekt bei der Linie 2536,7 ist bis zu Feldern von einigen Gauß herab beobachtet.

Diese Arbeit wurde im Zweiten Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. Franck danke ich herzlich für das Interesse, welches er der Arbeit entgegenbrachte, sowie dafür, daß er die Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung stellte. Ein Teil der benutzten Quarzapparatur wurde aus Mitteln beschafft, die die Helmholtzgesellschaft bewilligt hat, wofür wir bestens zu danken haben.

Göttingen-Tübingen, November 1925.

Über Stromverlauf und Lichtemission im Quecksilberbogen nach Ausschaltung der Spannung.

Von **Lucy J. Hayner** in New York.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1925.)

Ein Quecksilberbogen mit Glühkathode wurde mittels eines besonders konstruierten Kollektors intermittierend angeregt, so daß nach jeder Periode des Bogens eine beliebige, meist negative Hilfsspannung auf $^1/_{300}$ Sekunde an die Anode gelegt wurde. Während dieser Zeit wurde der Verlauf der Ströme zu den Elektroden gemessen; oder der zeitliche Verlauf der Intensität des ausgesandten Leuchtens wurde photographiert. Es wurden zwei wohldefinierte Stadien des Stromverlaufs und des Nachleuchtens beobachtet. In dem ersteren, dessen Dauer etwa $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Sekunden beträgt, findet eine starke, erst allmählich absinkende Emission der Linie λ 2537 statt, während die anderen Linien des Bogenspektrums sehr schwach werden. Die Emission von λ 2537 wird durch Elektronenstoßanregung in einem langsam sinkenden Kathodenfall verursacht. Im zweiten Stadium, dessen Dauer etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Sekunden beträgt, treten die anderen Linien des Bogenspektrums wieder stärker auf, um dann langsam zu verschwinden. Dieses Nachleuchten wird als Wiedervereinigungsspektrum gedeutet. An Hand allgemeiner Betrachtungen über die Vorgänge im Bogen werden die Einzelheiten der Strom- und Intensitätsmessungen eingehend besprochen.

§ 1. Einleitung. Es ist allgemein bekannt, daß im angeregten Dampf des Quecksilberbogens die Emission verschiedener Bogenlinien noch nach Ausschaltung der Spannung fortdauert. Strutt[1]) und später Ricker[2]) untersuchten das sichtbare Leuchten von Quecksilberdampf, welcher aus einem kräftigen Bogen in ein Seitenrohr geblasen wurde. [Eine spätere Arbeit von Rayleigh[3]) erstreckt diese Untersuchungen auch auf die ultravioletten Serienlinien.] Sie fanden, daß das Nachleuchten, welches ungefähr 10^{-3} Sekunden dauerte, aus dem gewöhnlichen Bogenspektrum bestand, jedoch mit einer etwas anderen Intensitätsverteilung. Durch Löschen des Nachleuchtens mit passend geladenen Elektroden gelangten sie zu dem Schluß, daß das Nachleuchten während der Wiedervereinigung der aus dem Bogen fortgeblasenen Elektronen und positiven Ionen stattfinde. Child[4]), welcher einen Bogen mit Wechselspannung betrieb, fand, daß die Zeit der kleinsten Intensität etwa $^1/_{1800}$ Sekunde nach dem Spannungswechsel eintrat, und schloß, daß das Licht der Wiedervereinigung zuzuschreiben sei. Bei mäßig tiefem Druck (1 mm) folgte auf kleinste Intensität und Strom gleich Null eine vorüber-

[1]) Strutt, Proc. Roy. Soc. **91**, 92, 1914.
[2]) Ricker, Phys. Rev. **17**, 195, 1921.
[3]) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **108**, 262, 1925.
[4]) Child, Phys. Rev. **9**, 1, 1917.

gehende kleine Steigerung der Intensität und ein kleiner umgekehrter Strom. Dieser Strom wurde auf Stoßionisation durch aus dem Bogen stammende Elektronen zurückgeführt.

Die vorliegende Arbeit berichtet über eine Untersuchung des Stromes in einem Quecksilberbogen[1]) mit Glühdrahtkathode nach Umkehrung der angelegten Spannung, über die Einzelheiten des Intensitätsverlaufes im Spektrum des Nachleuchtens und über den Zusammenhang zwischen dem Nachleuchten und dem umgekehrten Strom.

§ 2. Apparatur und Untersuchungsmethode. Ein Quecksilberbogen mit Glühkathode wurde intermittierend angeregt mittels eines Kollektors, welcher so konstruiert war, daß unmittelbar nach Ausschaltung der positiven Anregungsspannung eine beliebige, meist negative Hilfsspannung auf eine kurze bestimmte Zeit an die Anode gelegt wurde. Während dieser Zeit wurde der Verlauf des Stromes beobachtet bzw. das Spektrum des Nachleuchtens photographiert. Der Kollektor ist in einer eben erscheinenden Arbeit[2]) ausführlich beschrieben.

Die Messung des Stromes wurde mittels einer rotierenden Kontaktscheibe ausgeführt, welche auf der Achse des Kollektors saß. Die Kontaktscheibe bestand aus einer Vollscheibe aus Messing, auf welche eine isolierende Scheibe aus Galalith (Durchmesser 11,29 cm) aufmontiert war. Letztere hatte an einer Stelle des Randes einen kleinen Messingeinsatz (Länge 2,55 mm), welcher leitend mit der Messingscheibe verbunden war. Beide Scheiben hatten Kontaktbürsten aus Hartkohle; die Bürste der Galalithscheibe hatte die Gestalt einer scharfen Schneide. Durch Änderung der Stellung der Galalithscheibe zur Messingscheibe konnte der Kontakt zwischen den beiden Bürsten zu beliebiger Zeit geschlossen werden. Die Kontaktscheibe wurde hinter ein Galvanometer mit Nebenschlußwiderstand geschaltet, und beide wurden parallel an einen bekannten Widerstand im jeweiligen Stromkreis angeschaltet. Die Apparatur wurde für jede Drehgeschwindigkeit der Kontaktscheibe geeicht.

Der Intensitätsverlauf des Bogenlichtes wurde mittels einer an der Achse des Kollektors rotierenden Scheibe von 20 cm Durchmesser photographiert. Indem ein kleines Loch am Rande der Scheibe sich über das Gesichtsfeld des Kollimators eines Quarzspektrographen bewegte.

---

[1]) Durch die Güte von Herrn Carl Eckart gelangte Verf. zur Kenntnis einer im Druck befindlichen Arbeit, in welcher ähnliche Untersuchungen am Heliumbogen beschrieben sind.

[2]) Hayner, Phys. Rev. 26. 364, 1925.



diente es als langer Spalt, dessen jeder Punkt einem bestimmten Zeitpunkt entsprach. In dieser Weise wurde der zeitliche Verlauf der Intensität aller Spektrallinien gleichzeitig ermittelt. Die Scheibe wurde zur Lage des Kollektors so eingestellt, daß der Augenblick des Spannungswechsels einem bestimmten Ort auf der photographischen Platte entsprach. Die Geschwindigkeit des Intensitätsabfalls des Nachleuchtens von diesem Zeitpunkt an wurde aus der Drehgeschwindigkeit der Scheibe und der Schwärzung der Platte berechnet.

Fig. 1 zeigt die Quarzkugel (Durchmesser 6 cm), welche als Bogenlampe diente. F ist eine äquipotentiale Wehneltkathode, 5 mm breit und 3,5 cm lang. Die zylinderförmige Anode P (Durchmesser 1,8 cm, Länge 6 cm) war aus Nickeldrahtnetz von 1,6 mm Drahtabstand. Die Wände der Kugel waren mit einer dritten Elektrode G aus Nickeldrahtnetz bekleidet. Die Strahlung aus der Nähe der Kathode konnte durch senkrechte Spalte in P und G beobachtet werden. Die Quarzkugel war umgeben von einem elektrischen Heizkörper H. Die Temperatur wurde mit einem dicht an der Quarzkugel angebrachten Thermoelement gemessen. Es wurde dauernd gepumpt, und alle Beobachtungen wurden bei Dampfdruck von Fremdgasen von weniger als 10^{-4} mm, d. h. unter der Grenze des benutzten Mac Leod-Manometers, gemacht.

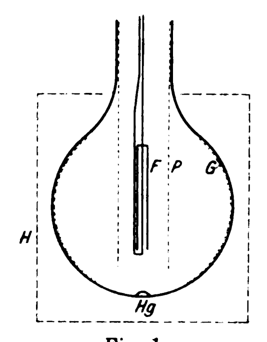


Fig. 1.
Die Quecksilberlampe.

Die Schaltung, die zu den Strommessungen verwendet wurde, ist in Fig. 2 gezeichnet. Die Punkte H und K sind zwei benachbarte Kontakte des Kollektors. Während P mit H verbunden war, wurde der Bogen durch eine positive Spannung e_P angeregt und aufrechterhalten, und ein Strom i_P floß durch den Widerstand AB. Dieser Strom wurde zu irgend einer Zeit während der Anregung gemessen, indem A und B mit den Bürsten M und N der Kontaktscheibe verbunden wurden. Sobald durch die Drehung des Kollektors P mit K in Verbindung kam, wurde eine Hilfsspannung e_N, meist negativ, an P gelegt und der Strom, welcher dann floß (welchen wir Nachstrom nennen und mit i_N bezeichnen wollen), wurde gemessen, indem C und D mit M und N verbunden wurden. In diesem Falle wurde die Kontaktscheibe so justiert, daß der Strom zu der gewünschten Zeit nach dem Übergang von H zu K gemessen wurde. In ähnlicher Weise wurde der Strom i_G, welcher durch EF floß, vor und nach dem Spannungswechsel gemessen.

Die anregende Spannung e_p lag zwischen 16 und 21 Volt, und das Potential von G, bezogen auf F, lag zwischen $-0{,}5$ und -13 Volt. Die Hilfsspannung e_N von P, bezogen auf F, lag zwischen $+0{,}9$ und $-79{,}0$ Volt.

Die Abfallgeschwindigkeit der Ströme i_N und i_G nach dem Spannungswechsel wurde gemessen bei i_P-Werten von 5,6 bis 360 Milliampere. (Die höheren Werte von i_P wurden teils durch Erhöhung des Quecksilberdampfdrucks von 0,2 auf 2,0 mm, teils durch Erhöhung der Temperatur der Glühkathode erzielt.) Auch wurde die zeitliche Zunahme von i_P am Anfang der Anregungszeit beobachtet.

Für die Photographierung des Nachleuchtens wurden der Kollektor und die rotierende Lochblende so justiert, daß der Spannungswechsel erst

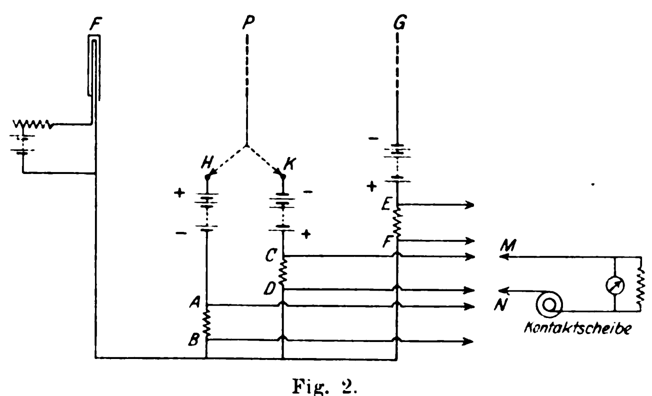


Fig. 2.
Die Stromschaltung.

stattfand, nachdem das Loch schon eine mehrere Millimeter lange Linie auf der photographischen Platte gezeichnet hatte. Die Stelle des Spannungswechsels wurde genau bestimmt aus einer Aufnahme, während welcher die Blende langsam mit der Hand rotiert wurde. Um die Konstanz der Lichtquelle zu kontrollieren, wurde auf jeder Platte eine Kontrollaufnahme mit rotierender Scheibe, aber mit ununterbrochenem Bogen gemacht. Die Abfallgeschwindigkeiten der Intensitäten von einigen Spektrallinien wurden durch Messungen der Schwärzung der Platten bestimmt. Die Messung der Schwärzung ist an anderer Stelle beschrieben [1]).

Es wurden Aufnahmen gemacht bei Temperaturen von 60 bis 225° C (Hg-Dampfdrucke von 0,025 mm bis 37 mm) und mit anregenden

[1]) Hayner. a. a. O.

Spannungen von 16 bis 45 Volt. Die Hilfsspannungen lagen zwischen + 2 und — 74 Volt.

Der starke Nickeldraht, welcher das untere Ende des Glühdrahtes hielt, hatte gegen die äquipotentiale Oberfläche der Kathode eine Potentialdifferenz von ± 2 Volt. Kontrollaufnahmen ergaben keine Änderungen in den beobachteten Resultaten, wenn das Vorzeichen dieser Spannung geändert wurde. Zur Vorsicht wurde dem Nickeldraht während der Aufnahmen die negative Spannung gegeben.

§ 3. Ergebnisse der Untersuchung des Nachleuchtens. Die Fig. 3 bis 7 zeigen die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung des Bogenspektrums. Außer den Serienlinien des Bogenspektrums wurden noch acht Funkenlinien des Hg^+ beobachtet.

Es gibt drei wohldefinierte Stadien im Intensitätsverlauf des Bogenlichtes; diese sind in Fig. 3 bezeichnet. Das erste Stadium ist die Zeit, während welcher der Bogen brennt; dieses wollen wir das Bogenstadium nennen. Es endet mit dem Abschalten der positiven Spannung von der Anode. (Diese Grenze ist in Fig. 3 mit einem horizontalen Pfeil bezeichnet.) Es folgt unmittelbar das zweite Stadium, dessen Dauer von den Versuchsbedingungen abhängt, und welches wir das Zwischenstadium nennen wollen. Es ist charakterisiert durch starke Emission der Linie λ 2537 ($1\,S - 2\,p_2$), während die Intensität der anderen Bogenlinien von Anfang des Stadiums an verschwindend klein ist. Das dritte Stadium bringt ein Wiederanwachsen der Intensität der Bogenlinien und soll das Nachleuchtstadium, oder kurz das Nachleuchten genannt werden; seine Dauer ist ungefähr $2 \,.\, 10^{-3}$ Sekunden.

Fig. 4 zeigt das Anwachsen des Bogens, den Anfang des Bogenstadiums. Zwei Tatsachen sind hauptsächlich von Interesse. Das Bogenspektrum hatte schon innerhalb der kleinsten meßbaren Zeit $5 \,.\, 10^{-6}$ Sek., seine volle Intensität erreicht. Die Funkenlinien dagegen erreichten die volle Intensität erst viel später. Für die drei Funkenlinien λ 3227, 3894 und 4557 Å war die nötige Zeit etwa $2{,}5 \,.\, 10^{-4}$ Sek. Für die Funkenlinien λ 2848 und λ 2225 war die Zeit etwas kleiner; dies ist auch zu erwarten, da diese (außer λ 1942, welche unter der Grenze des Spektrographen lag) die am leichtesten angeregten Funkenlinien sind und schon bei Spannnungswerten nur wenig über der Ionisationsspannung erscheinen.

Für sehr hohe Kommutatorgeschwindigkeiten war diese Zeit auch etwas kleiner, wahrscheinlich weil dann immer noch einige Ionen von einer Periode zur anderen übrig blieben.

Um sicher zu sein, daß diese Ergebnisse nicht vorgetäuscht waren dadurch, daß aufeinanderfolgende Stellen an der Platte nicht genau denselben Stellen im Bogen entsprachen, wurde in jedem Fall eine Kontrollaufnahme mit ununterbrochenem Bogen und gleichen Versuchs-

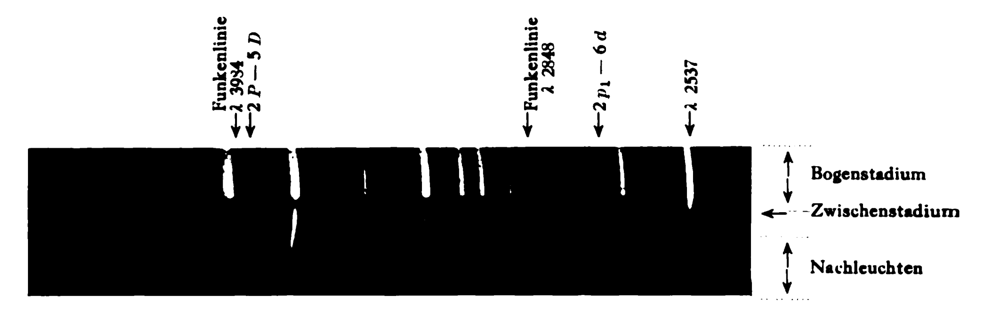


Fig. 3.
(1 mm auf der Platte = 5,84 . 10^{-6} Sekunden.)

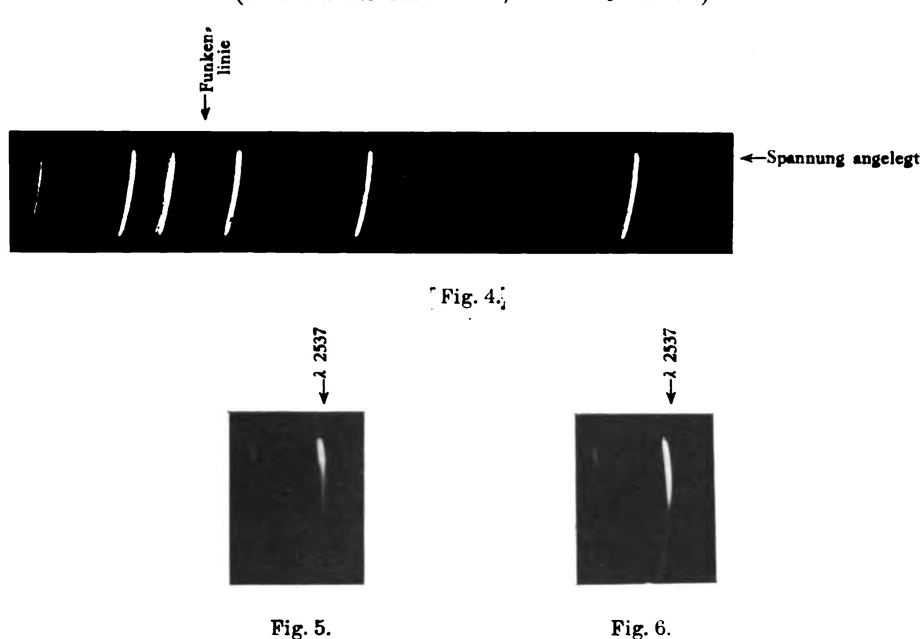


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

bedingungen gemacht. Diese Kontrollaufnahmen zeigten immer genau gleichen Intensitätsverlauf für Bogen- und Funkenlinien. Es existierte zweifellos ein Unterschied zwischen der Geschwindigkeit des Anwachsens der Bogenlinien und der der Funkenlinien.

Das Zwischenstadium (Fig. 5 und 6) ist charakterisiert einerseits durch intensive Emission von λ 2537, andererseits durch verschwindende Intensität der anderen Bogenlinien.

Unterschiede im Intensitätsverlauf von λ 2537 wurden beobachtet, je nach dem Aussehen der Entladung. In manchen Fällen war der Bogen bläulichweiß, und das Leuchten war über das ganze Gefäß verbreitet. Die Funkenlinien fehlten und die Bogenlinien, außer λ 2537, waren schwach. Diese Art Entladung wurde gewöhnlich beobachtet, wenn die Glühkathode neu war und deshalb schwächeres Emissionsvermögen hatte, d. h. (bei gegebener Spannung und Temperatur) bei kleinen Stromwerten. In solchen Fällen folgte dem Spannungswechsel ein scharfer Abfall in der Intensität von λ 2537 (Fig. 7 a), dem dann ein weiterer exponentieller Abfall mit Halbwertkonstante von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Sekunden folgte. Das Auftreten des scharfen Abfalls und der Wert der Halbzeitkonstante waren unabhängig vom Druck im Intervall 0,025 bis 6,1 mm.

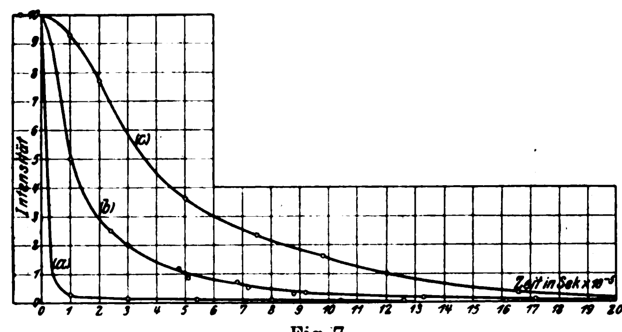


Fig. 7.
Intensitätsabfall von λ 2537.

In anderen Fällen, mit einer älteren, stark emittierenden Glühkathode, war das Leuchten auf den kleinen Raum innerhalb der Anode beschränkt und die Farbe des Lichtes war grünlich. Die Bogen- und Funkenlinien waren stark. In solchen Fällen folgte dem Spannungswechsel kein scharfer Abfall der Intensität von λ 2537. Die Abfallgeschwindigkeit war bis zu einem gewissen Grade abhängig vom Dampfdruck; aber häufig wurden Unterschiede in der Abfallgeschwindigkeit beobachtet unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen. (Fig. 7 b, 7 c). Die Beobachtungen werden in dem Abschnitt über das dritte Stadium besprochen.

Der Intensitätsverlauf der anderen Bogenlinien während des Zwischenstadiums war gänzlich anders als der von λ 2537. Während der

Bogen im bläulichweißen Zustand war, verschwanden die Bogenlinien sofort nach Spannungswechsel und erschienen auch im dritten Stadium nicht wieder. Mit dem kräftigeren grünlichen Bogen fiel ihre Intensität gleichfalls nach Spannungswechsel stark ab; jedoch zeigten längere Aufnahmen schwache Emission in diesem Stadium, mit einem Abfall gleich dem von λ 2537. Aus den Aufnahmen ist es klar, daß eine nahe Beziehung zwischen der Dauer dieser Unterbrechung und der Abfallgeschwindigkeit von λ 2537 besteht; und zwar zeigen Messungen der Platten, daß die Dauer der Unterbrechung ungefähr gleich der Zeit ist, in welcher die Intensität von λ 2537 auf etwa 0,01 ihres ursprünglichen Wertes sinkt. Diese Zeit definiert also die Dauer des Zwischenstadiums.

Eng verbunden mit der Dauer des Zwischenstadiums ist die Intensität der Bogenlinien im dritten Stadium; und zwar ist diese Intensität um so größer, je größer die Abfallgeschwindigkeit von λ 2537.

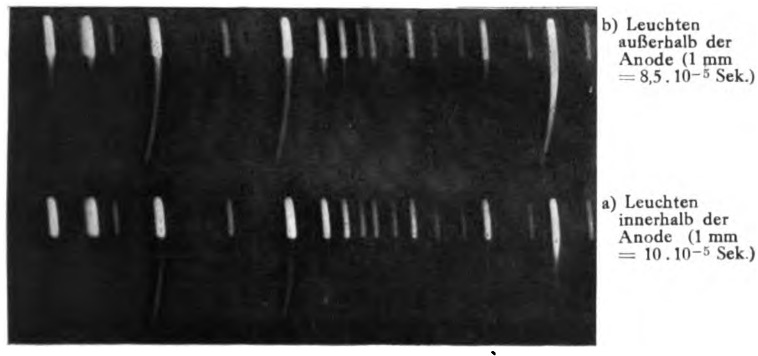
Tabelle 1. Abhängigkeit der Intensität des Nachleuchtens von der Dauer des Zwischenstadiums.

Gruppe	Temperatur in °C	Anzahl der Aufnahmen	Dauer des Zwischenstadiums	Intensität des Nachleuchtens
1	70	3	$2,5 \cdot 10^{-4}$ Sek.	Sehr schwach
2	105—148	7	2,5	Schwach
3	90—140	4	1,8	Mittelstark
4	155—170	4	1,45	Stark
5	195—225	4	1,0	Sehr stark
6	180—200	6	3,0	Mittelstark
7	190—210	7	1,0	Sehr stark
8	184—204	3	2,6	Schwach

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der einzelnen Aufnahmen nach der Länge des Zwischenstadiums gruppiert. Die Gruppen sind willkürlich numeriert. Die zweite Spalte gibt den Temperaturbereich der Aufnahmen der betreffenden Gruppe. Die Aufnahmen der Gruppen 1, 3, 4, 5 wurden in der angegebenen Folge innerhalb weniger Tage gemacht. Außer der Temperatur waren alle äußerlichen Versuchsbedingungen konstant. Bei diesen Gruppen merkt man einen wohldefinierten Abfall in der Dauer des Zwischenstadiums mit steigendem Dampfdruck und einen gleichzeitigen Anstieg in der Intensität des Nachleuchtens. Dagegen hat Gruppe 8 denselben Temperaturbereich wie Gruppe 5, aber ein viel längeres Zwischenstadium. Ferner zeigen die unter gleichen Bedingungen gemachten Gruppen 6 und 7 sehr große Unterschiede. Offenbar wird die Dauer des Zwischenstadiums nicht allein vom Dampf-

druck bestimmt, sondern auch von Zuständen innerhalb des Quarzgefäßes, welche sich mit der Zeit verändern können, z. B. dem Emissionsvermögen der Kathode.

Die obigen Aufnahmen wurden gemacht, während der Spektrograph auf den Raum innerhalb der Anode eingestellt war. Aufnahmen der schwachen Emission im Raume zwischen der Anode *P* und der dritten Elektrode *G* zeigten hier eine verhältnismäßig größere Intensität der Bogenlinien im Zwischenstadium. — Hierzu Fig. 8 a (Anodenraum) und 8 b (*P*-*G*-Raum). Fig. 8 b ist natürlich viel länger belichtet dazu ist der Zeitmaßstab bei den beiden Tafeln verschieden.



b) Leuchten außerhalb der Anode (1 mm $= 8{,}5 \cdot 10^{-5}$ Sek.)

a) Leuchten innerhalb der Anode (1 mm $= 10 \cdot 10^{-5}$ Sek.)

Fig. 8.

Es existieren wichtige Unterschiede zwischen dem Bogenspektrum und dem Nachleuchten in bezug auf die Intensitätsverteilung. Erstens fehlen im Nachleuchten die Funkenlinien gänzlich; auch das von Franck und Grotrian[1]) und von Phillips[2]) gefundene Bandenspektrum fehlte. Zweitens war die Intensität von λ 2537 im Nachleuchten sehr gering. Im Bogen war λ 2537 immer bei weitem die dichteste Linie auf der Platte: im Nachleuchten dagegen lag ihre Dichte zwischen den Dichten von $2p_3 - 4d$ um $2p_3 - 5d$. (Da diese drei Linien auf der Platte ziemlich nahe liegen, hat das Verhältnis der Dichten auch für die Intensitäten Bedeutung.) Drittens war auf ein und derselben Aufnahme die Intensitätsverteilung unter den anderen Bogenlinien im Nachleuchten immer anders als im Bogenspektrum. Im allgemeinen waren Linien der Serien $2p_i - md$ im Nachleuchten sehr stark. Auch war innerhalb einer Serie der relative Intensitätsunterschied zugunsten des Nachleuchtens größer

[1]) Franck und Grotrian, ZS. f. Phys. 4, 89, 1921.
[2]) Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) 89, 39, 1913.

bei den höheren Gliedern der Serie. Die Ergebnisse einer Aufnahme für die Serie $2p_1 - md$ waren folgende:

Tabelle 2. Intensitätsverhältnisse in der Serie $2p_1 - md$ im Nachleuchten und im Bogen.

Linie	Intensität im Nachleuchten im Verhältnis zur Intensität im Bogen
$2p_1 - 3d$	1:100
$2p_1 - 4d$	1:2
$2p_1 - 5d$	1:1
$2p_1 - 6d$	Nachleuchten > Bogen
$2p_1 - 7d$	Nachleuchten ≫ Bogen
$2p_1 - 8d$	Im Nachleuchten sichtbar, aber nicht im Bogen

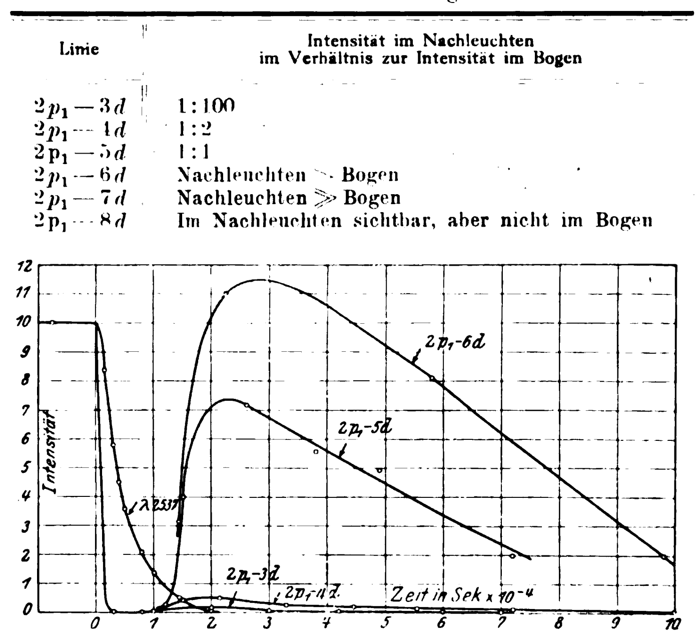


Fig. 9. Intensitätsverlauf der Serie $2p_1 - md$ im Nachleuchten.

Fig. 9 zeigt die Intensitätsmessungen an den ersten vier Gliedern dieser Serie. Alle Kurven wurden auf gleiche Anfangsintensität umgerechnet. Aufgetragen ist für jede Linie der Verlauf des Verhältnisses der Intensität zur Zeit t, zur Anfangsintensität. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Serien $2p_2 - md$ und $2p_3 - md$ erhalten, nur daß die Intensität dieser Serien im Nachleuchten kleiner war.

Anders waren die Intensitätsverhältnisse bei den Linien der Serien $2p_1 - mS$, wie aus folgender Tabelle für $2p_i - mS$ hervorgeht:

Tabelle 3. Intensitätsverhältnisse in der Serie $2p_1 - ms$ im Nachleuchten und im Bogen.

Linie	Intensität im Nachleuchten im Verhältnis zur Intensität im Bogen
$2p_1 - 1s$	1:50
$2p_1 - 2s$	1:2
$2p_1 - 3s$	≪ 1:2
$2p_1 - 4s$	Kein Nachleuchten; Bogenlinie sehr schwach

Keine Spur von Nachleuchten wurde beobachtet bei den Linien der Serie $2p_3 - mS$, bzw. $2P - mS$. Die Linie $2p_1 - 3p_1$ hatte im Nachleuchten und im Bogen gleiche Intensität. Von besonderem Interesse waren die Linien der Serie $2P - mD$. In nur einem Falle wurde schwaches Nachleuchten von $2P - 3D$ beobachtet. Das zweite Glied der Serie wurde durch $2p - 1s$ verdeckt. $2p - 5D$ zeigte starkes Nachleuchten, welches zur selben Zeit nach Spannungswechsel erschien wie das Nachleuchten der anderen Linien, z. B; $2p_i - md$.

Außer λ 2537 hatten alle Linien des Nachleuchtens gleiche Abfallgeschwindigkeit (Halbwertzeit etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Sek.) Der Intensitätsabfall von λ 2537 war bedeutend langsamer. Mehrere Aufnahmen deuten auf schnelleren Intensitätsabfall des Nachleuchtens bei höherem Dampfdruck; doch waren die Intensitätsmessungen nicht genügend genau, um hiervon Rechnung zu geben.

Ein sehr wichtiges Ergebnis dieser Versuche ist, daß Charakter und Intensitätsverhältnisse sowohl wie Dauer des Nachleuchtens gänzlich von den Werten der Umkehrspannung e_N unabhängig waren. Diese Unabhängigkeit besteht noch bis zu Werten von e_N von -60 Volt.

§ 4. Ergebnisse der Untersuchung der Ströme zu den Elektroden. Die Vorzeichen der Ströme zu den Elektroden P und G werden in der gewöhnlichen Weise gewählt: ein Strom von positiv geladenen Teilchen zu einer Elektrode heißt negativ, ein Strom von Elektronen oder negativen Ionen zur Elektrode heißt positiv.

Während des Bogenstadiums war i_P natürlich positiv, d. h. ein Elektronenstrom, i_G dagegen war ein Strom von positiven Ionen, und zwar der Größe nach zwischen $^1/_{200}\, i_P$ und $^1/_{20}\, i_P$. Der Strom i_P erreichte seinen konstanten Wert in weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ Sek., d. h. innerhalb der kleinsten Zeit, die mit der Kontaktscheibe gemessen werden konnte.

Der Nachstrom i_N konnte gleichfalls erst $5 \cdot 10^{-5}$ Sek. nach Spannungswechsel gemessen werden. In allen Fällen war der Strom zu dieser Zeit schon negativ, und war höchstwahrscheinlich schon herabgesunken. Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 10 bis 13 verzeichnet.

Die Fig. 10a und 10b zeigen i_N als Funktion von e_N zu den Zeiten $9 \cdot 10^{-5}$ Sek. und $4 \cdot 10^{-4}$ Sek. nach Spannungswechsel. Genau ähnliche Kurven wurden zu späteren Zeiten erhalten, doch waren die Ordinaten zu klein, um im selben Maßstab aufgezeichnet zu werden.

Drei Ergebnisse sind von besonderem Interesse. Erstens ist der Nachstrom weitgehend unabhängig vom Werte der Hilfsspannung, sobald diese mehr als -2 Volt beträgt. Zweitens folgt das Vorzeichen des

Nachstromes genau dem Vorzeichen der Hilfsspannung, d. h. die Stromspannungskurven gehen durch den Nullpunkt. (An die außerhalb der Röhre gemessenen Spannungen war eine Korrektion wegen des Spannungsabfalls im Glühdraht angebracht, so daß die in Fig. 10 aufgetragenen Spannungen Potentiale von P gegen die äquipotentiale Kathode sind.) Drittens war der verhältnismäßig große Nachstrom, welcher bei kleinen positiven Hilfsspannungen beobachtet wurde, ein sinkender und nicht ein wachsender Strom. Leider fehlte es an der nötigen Zeit, um zu untersuchen, bei welchen Werten der positiven Hilfsspannung der positive Nachstrom ein wachsender wird; jedoch war die Abfallgeschwindigkeit dieses Stromes auch bei kleinen Hilfsspannungen nicht so groß wie die des negativen Nachstromes.

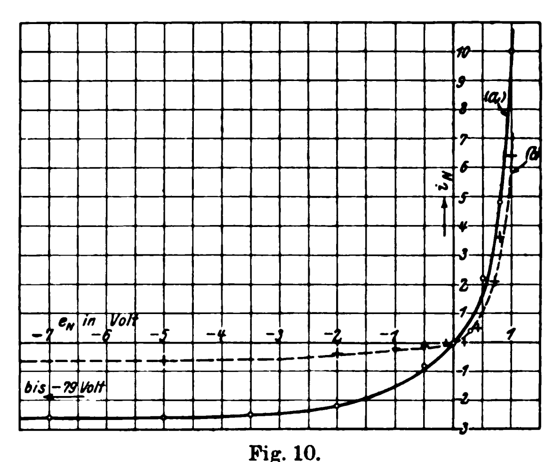


Fig. 10.

i_N **als Funktion von** e_N.

a) $9 \cdot 10^{-5}$ Sek. nach Spannungswechsel. b) $4 \cdot 10^{-4}$ Sek. nach Spannungswechsel.

Fig. 11a, 11b, 11c zeigen den zeitlichen Verlauf von i_N bei Hilfsspannungen zwischen — 2 und — 79 Volt, und unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Der Ordinatenmaßstab ist für jede Kurve so gewählt, daß die drei Kurven bei $t = 5 \cdot 10^{-5}$ Sek. übereinstimmen, um ihre Neigungen zu vergleichen. Tabelle 4 gibt die Stromwerte in Milliampere.

Tabelle 4.

	i_P	i_G	i_N bei $5 \cdot 10^{-5}$ Sek.
3a	38	2,2	0,58
3b	360	8,5	3,70
3c	5,6	0,36	0,16

Fig. 11a und 11b zeigen typische Kurven. Es wurde keine Beziehung zwischen Dampfdruck und Abfallgeschwindigkeit beobachtet; doch war der untersuchte Druckbereich klein. Dagegen wurde eine Beziehung zwischen Abfallgeschwindigkeit und Anfangswert des Nachstromes beobachtet. Der Anfangswert des Nachstromes war um so größer, je größer der Bogenstrom, und zwar entsprach einem größeren Anfangswert im allgemeinen ein schnellerer Abfall. Fig. 11c zeigt einen Fall von ausnahmsweise schnellem Abfall von i_N; hier sind die Anfangswerte von i_P, i_N und i_G alle sehr klein; es ist der Fall des bläulich-weißen Bogens, der auch in anderem Zusammenhang schon als Ausnahmefall erwähnt worden ist.

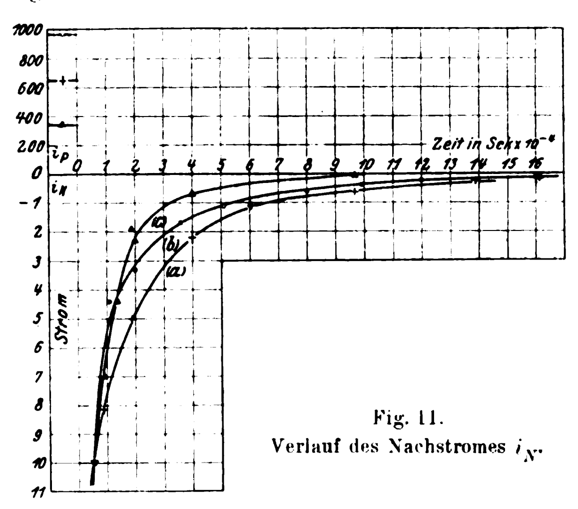


Fig. 11.
Verlauf des Nachstromes i_N.

Fig. 12a. 12b und 12c zeigen den zeitlichen Verlauf von i_G entsprechend den drei Kurven von Fig. 11. Wiederum sind 12a unn 12b typische Kurven. Die Neigungen dieser beiden Kurven liegen näher zusammen als die der Kurven 11a und 11b; dementsprechend liegen die Anfangswerte von i_G näher zusammen als die von i_P. Fig. 12c zeigt wieder den Ausnahmefall von kleinem Anfangswert und großer Abfallgeschwindigkeit.

Die Kurven der Fig. 12 wurden alle mit solchen Werten der Hilfsspannung erhalten, daß G gegen P eine negative Spannung hatte. War e_N so groß, daß G gegen P positiv war, so änderte sich nach einer gewissen Zeit auch das Vorzeichen von i_G. Der zeitliche Verlauf von i_G unter diesen Umständen ist in Fig. 13a. 13b und 13c verzeichnet. Diese Kurven waren sämtlich bei kleinen Anfangswerten von i_G aufgenommen, entsprechen also dem Falle der Fig. 12c. Die Kurven sind bemerkenswert wegen der

langsamen Umkehr von i_G. Bei gleichen Werten von $e_G - e_N$ kam die Stromumkehr um so später, je größer die Anfangswerte von i_G. In einem Falle von besonders großem i_G, kam die Stromumkehr selbst bei $e_G - e_N$

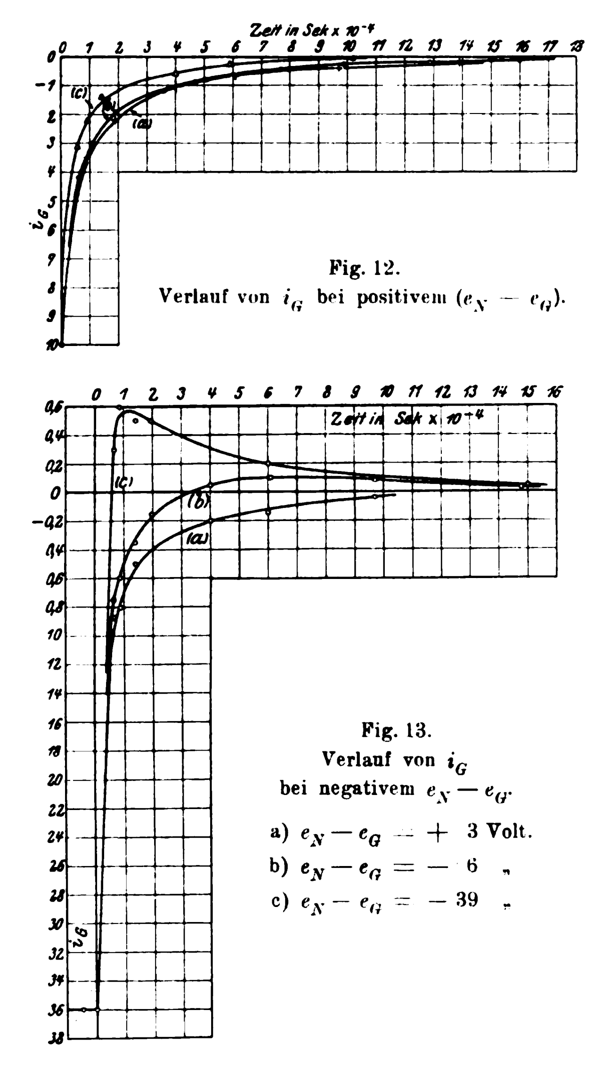


Fig. 12.
Verlauf von i_G bei positivem $(e_N - e_G)$.

Fig. 13.
Verlauf von i_G
bei negativem $e_N - e_G$.

a) $e_N - e_G = + 3$ Volt.
b) $e_N - e_G = - 6$ „
c) $e_N - e_G = - 39$ „

gleich + 75 Volt erst nach $2 . 15^{-4}$ Sek. — Interessant ist noch, daß in allen Fällen die Werte von i_N gänzlich unabhängig von der Umkehrzeit von i_G waren.

§ 5. Allgemeines über die Zustände im Bogen. Zur Diskussion dieser Resultate ist es zuerst notwendig, auf Grund allgemeiner

Überlegungen ein qualitatives Bild der Vorgänge im Bogen zu haben. Solch ein Bild geben Compton, Turner und Mc Curdy in einer neueren Arbeit[1]).

Unmittelbar an der Kathode besteht natürlich eine sehr hohe Konzentration von Elektronen. Wenn die Ionisation klein ist, besteht im größten Teile des Raumes zwischen Kathode und Anode ein Überschuß von negativer Raumladung. Die Ionisation geschieht im ganzen Raume. Dies sind wahrscheinlich die Bedingungen in jenem bläulich-weißen Bogentyp, welcher schon mehrfach erwähnt worden ist.

Wird die Stromdichte erhöht, so entsteht ein Gebiet hoher Dichte von positiven Ionen um die Kathode; dadurch wird dort ein Potentialgefälle von mindestens 4,9 Volt, der kleinsten Resonanzspannung von Quecksilber, geschaffen. Dieser Kathodenfall kann aber auch Werte annehmen, welche der angelegten Spannung gleich sind oder sie sogar übersteigen. In solchen Fällen können die positiven Ionen auch in der Richtung der Anode abwandern, da die Abstoßung durch die hohe Dichte der Ionen größer wird als die gegenwirkende Feldstärke. Es kann aber auch zwischen Kathodenfall und Anode ein Gebiet geben, wo selbst die Feldrichtung umkehrt. In diesem Falle können die positiven Ionen bis in die unmittelbare Nähe der Anode vordringen, oder sogar durch die Anode, wenn letztere aus einem Netze besteht. An der Anode muß jedoch immer ein Überschuß von negativer Raumladung sein und die Feldrichtung hat den gleichen Sinn wie die angelegte Spannung. Die Elektronen, die an der Grenze als Strom gemessen werden, vermögen teils wegen ihrer Anfangsgeschwindigkeit, teils wegen ihrer hohen Konzentration, das Gebiet der umgekehrten Feldrichtung zu passieren. Diffusion bedingt durch Konzentration bestimmt also die Bewegung beider Arten von Ionen im Gebiet zwischen Kathodenfall und Anode.

Sobald im Bogen die Verhältnisse konstant werden, ist die Zahl der pro Sekunde verlorenen positiven Ionen gleich der Zahl, die pro Sekunde im Kathodenfall gebildet wird. Die Zahl der gebildeten Ionen ist abhängig von der Elektronenemission der Kathode, vom Dampfdruck und von der Höhe des Kathodenfalls — nicht aber von der angelegten Spannung. Positive Ionen werden aus dem Gebiet hoher Ionendichte verloren durch Diffusion zur Kathode, durch Diffusion zu den Wänden (in diesem Falle nur an den Enden des Anodenzylinders), durch Diffusion zu den Gegenden von kleinerer Ionendichte an der Anode und durch Wiedervereinigung mit Elektronen.

[1]) Compton, Turner und McCurdy, Phys. Rev. **24**, 597—615, 1924.



Die Frage, welche für diese Untersuchung das meiste Interesse hat, ist, welche der Vorgänge, die in dieses Gleichgewicht eingehen, werden sich bei Ausschaltung der angelegten Spannung ändern; und wie werden diese Änderungen wiederum die Zustände im Bogen verändern?

Im Augenblick der Ausschaltung werden die Bedingungen im Kathodenfall konstant bleiben; die Geschwindigkeit der Ionenbildung sowie die Geschwindigkeit der Diffusion zur Kathode werden also nicht sofort verändert. Dasselbe gilt von der Diffusion zu den Wänden, die in diesem Falle an sich schon zu vernachlässigen ist. Somit bleiben als die einzigen Vorgänge, deren Geschwindigkeit sich verändert, die Wiedervereinigung und die Diffusion zur Anode.

Die Anzahl der Wiedervereinigungen ist proportional dem Produkt der Konzentrationen der beiden Ionenarten; ferner ist nach Milne die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Vereinigung umgekehrt proportional dem Quadrat[1]) der Elektronengeschwindigkeit. Die Wiedervereinigung ist also zunächst beschränkt auf das Gebiet der hohen Ionendichte und kleinen Elektronengeschwindigkeit, welches sich vom Kathodenfall gegen die Anode erstreckt.

Die Diffusionsgeschwindigkeit der positiven Ionen zur Anode ist bestimmt einmal durch den Gradienten der Konzentration nach der Anode zu und ferner durch die Feldstärke in diesem Gebiet. Nach Ausschaltung der angelegten Spannung wird die Diffusiongeschwindigkeit steigen, beginnend an der Anode. Wird nach Ausschaltung der angelegten Spannung noch eine umgekehrte Spannung an die Anode gelegt, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit noch weiter erhöht.

Obwohl die Einzelheiten der vorstehenden Überlegungen im allgemeinen ziemlich unsicher sind, so kann doch als gesichert gelten, daß der Zerfall der positiven Raumladung um die Kathode im wesentlichen bedingt ist durch die Diffusionsgeschwindigkeit der positiven Ionen. Unter einer beschleunigenden Spannung von 20 Volt bei 140^0 C (Dampfdruck = 1,7 mm), ist die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit von positiven Quecksilberionen $1,1 \cdot 10^4$ cm/sec[2]); und da weitaus der größte Teil der angelegten Spannung im Kathodenfall auftritt, kann die Diffusionsgeschwindigkeit im Gebiet der kleinen Feldstärken nahe der Anode sehr wohl zu Werten von der Größenordnung 10^3 cm/sec absinken.

[1]) Milne, Phil. Mag. 47, 209, 1924.
[2]) McCurdy, Phil. Mag. 48, 898, 1924.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sollen jetzt vom Gesichtspunkt dieser Überlegungen besprochen werden. Zu diesem Zwecke werden die drei Stadien des Bogens einzeln behandelt.

§ 6. Das Bogenstadium. Der Bogenstrom i_P erreichte seinen konstanten Wert innerhalb $5 \cdot 10^{-5}$ Sek. nach Anlegen der Spannung an die Anode. Bei der Kollektorschaltung, die in diesen Versuchen verwendet wurde, lag die Hilfsspannung etwa $^1/_{300}$ Sek. an der Anode; der genaue Wert war durch die jeweilige Drehgeschwindigkeit des Kollektors bedingt. Die Stromverlaufkurven weisen darauf hin, daß bei kleineren Drehgeschwindigkeiten wenige Ionen von einem Bogen bis zum folgenden übrigblieben. Jedoch zeigen einige Aufnahmen des Nachleuchtens, daß bei höheren Geschwindigkeiten eine merkliche Konzentration von Ionen am Anfang des Bogenstadiums vorhanden war. Hieraus erklärt sich die Beobachtung, daß das Anwachsen der Intensität der Funkenlinien von der Kollektorgeschwindigkeit abhängig war.

Das Anwachsen des Stromes i_G zur dritten Elektrode wurde leider nicht beobachtet. Da dieser Strom aus positiven Ionen besteht, sollte er langsamer anwachsen als i_P.

Die Intensität der Bogenlinien hatte innerhalb $5 \cdot 10^{-6}$ Sek. ihren Grenzwert erreicht, während dieses bei den Funkenlinien erst nach $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Sek. eintrat. Diese Zeit ist ein Maßstab für die Zeit, welche zur Erreichung des Grenzwertes des Kathodenfalles nötig war. Da das Bogenspektrum in viel kürzerer Zeit vollständig entwickelt war, bedeutet diese Beobachtung, daß der Grenzwert des Kathodenfalles weit über der Spannung lag, welche zur Anregung des Bogens genügt. Da ferner die Intensität der Funkenlinien ein Maß für die Anzahl der positven Ionen gibt, folgt aus dieser Beobachtung, daß der größte Teil der Lichtemission des Bogens durch Elektronenstoß angeregt wird und nicht durch Wiedervereinigung. Zum selben Schluß gelangen Compton, Turner und Mc Curdy (a. a. O.).

Die Anwesenheit von positiven Ionen im Raume PG sowohl wie die Emission von Lichte in diesem Raume, beweisen, daß dieser Bogen einen extremen Fall darstellt, in welchem die positiven Ionen bis dicht an die Anode und durch ihre Maschen hindurch laufen.

§ 7. Das Zwischenstadium. Nach dem Spannungswechsel wird die Linie 2537 weiterhin mit großer Intensität emittiert; dagegen verschwinden die Funkenlinien vollständig und auch die Intensität der anderen Bogenlinien fällt sofort auf sehr kleine Werte. Nach einer durchschnittlichen Zeit von $2 \cdot 10^{-4}$ Sek. steigt die Intensität der anderen Bogenlinien

wieder an, um dann im Laufe von $2 \,.\, 10^{-3}$ Sek. wieder zu verschwinden, während die Intensität von λ 2537 inzwischen auf etwa $^1/_{100}$ ihres ursprünglichen Wertes sinkt und dann etwas langsamer als die anderen Linien weiter absinkt. Ohne Zweifel kann die Emission von λ 2537 nach Spannungswechsel auf Stoßanregung im langsam verschwindenden Kathodenfall zurückgeführt werden; es entsteht aber die Frage, warum die anderen Bogenlinien nicht auch angeregt werden. Als Erklärung genügt wahrscheinlich die bekannte Tatsache, daß man die Bogenlinien, außer der Linie 2537, nur selten unter der Ionisationsspannung bekommt. Es ist jedenfalls gut denkbar, daß der Kathodenfall sehr schnell unter den Wert sinkt, der zur Anregung der Bogenlinien nötig ist, aber erst nach längerer Zeit das Anregungspotential von λ 2537 unterschreitet. An Aufnahmen, die besonders stark belichtet waren, ist die Intensität der anderen Bogenlinien in diesem Stadium meßbar; und es stellt sich heraus, daß der Intensitätsverlauf nach dem ersten scharfen Abfall ungefähr dem von λ 2537 entspricht; dies weist auf gleichen Ursprung hin.

Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Unterbrechung in der Emission dieser Linien durch Absorption verursacht wird, denn die Anzahl der absorbierenden Atome sollte für diese Linien kleiner sein als für λ 2537; auch sollten im Zwischenstadium weniger absorbierende Atome vorhanden sein als im Bogenstadium. Ferner wurde die Unterbrechung der Emission auch bei den Linien $2\,P - 3\,D$ und besonders $2\,P - 5\,D$ (s. Fig. 3) beobachtet. Für diese Linien hat man aber nur unter außergewöhnlichen Umständen Absorption beobachtet[1])[2]). Außerdem wurde auf Kontrollaufnahmen, bei denen ein kontinuierliches Spektrum durch den Bogen in den Spektrographen geschickt wurde, keine Absorption im Zwischenstadium gefunden.

Daß die fortgesetzte Emission von λ 2537 durch Anregung im Kathodengefälle stattfindet, wird noch durch einige andere Beobachtungen gestützt. Die erste davon ist, daß der Abfall der Ströme i_N und i_G, beides Ströme positiver Ionen, ungefähr so schnell verläuft wie der Intensitätsabfall von 2537. Beide Ströme, sowie die Intensität der Linie, sinken innerhalb $2{,}5 \,.\, 10^{-4}$ Sek. nach Spannungswechsel auf einen kleinen Bruchteil ihrer Anfangsbeträge. Ungefähr die gleiche Zeit ist zum Aufbau des Kathodenfalls nötig. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang das Verhalten des bläulich-weißen Bogentyps. Da kein Kathodenfall vorhanden ist, müßten Anregung und Ionisation sofort nach Spannungswechsel aufhören. Dementsprechend wurde nicht nur ein äußerst schneller

[1]) Metcalfe und Venkatesacher, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 149, 1921.
[2]) Pflüger. Ann. d. Phys. **26**, 789, 1908.



Abfall von i_N und i_G beobachtet, sondern auch ein plötzlicher Abfall der Intensität von λ 2537, dem ein weiteres exponentielles Absinken mit Halbwertzeit von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Sek. folgte. In diesem Falle ist das Nachleuchten von λ 2537 wahrscheinlich dieselbe Erscheinung, die vom Verf.[1]) in der Emission eines Resonanzgefäßes beobachtet worden ist, denn die Zerfallskurven sind sehr ähnlich, und in beiden Fällen wurde kein Nachleuchten der anderen Linien beobachtet.

Der zeitliche Verlauf der Ströme zu den Elektroden nach Spannungswechsel, weist mehrere interessante Einzelheiten auf. Daß die Ströme i_G und i_N dieselbe Abfallgeschwindigkeit haben, ist verständlich, da beide Ströme aus positiven Ionen bestehen. Integriert man die Fläche unter den Stromzeitkurven, so erhält man Werte für die Anfangskonzentrationen der positiven Ionen in den beiden Räumen, die in ihrer Größenordnung mit den von Mc Curdy[2]) gemessenen Werten übereinstimmen.

Einigermaßen überraschend ist die Tatsache, daß die Werte des Nachstromes i_N unabhängig vom Werte der Hilfsspannung sind, für alle Werte zwischen — 2 und — 80 Volt. Dies scheint auf Bildung eines starken Potentialgefälles um die jetzt negativ geladene Anode hinzuweisen. Bei den existierenden Konzentrationen ist die Bildung solch eines Potentialgefälles immerhin möglich. Dadurch würde der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen eine obere Grenze auferlegt werden.

Der Strom i_P änderte sein Vorzeichen immer sofort, wenn die Hilfsspannung negativ war; dies ist zu erwarten wegen der großen Anzahl von positiven Ionen in der Nähe der Anode. Der Elektronenstrom zur Anode, welcher bei kleinen positiven Werten der Hilfspannung (bis 1 Volt) beobachtet wurde, war natürlich ein verschwindender Strom, da der Bogen bei diesen Spannungen nicht erhalten bleibt.

Interessant ist die langsame Umkehrung des Stromes i_G in den Fällen, wo $e_G - e_N$ beim Spannungswechsel das Vorzeichen ändert. Die Erklärung beruht auf der Tatsache, daß während des Bogenstadiums der Strom zur Elektrode G ein Strom positiver Ionen ist, so daß man annehmen kann, daß in diesem Stadium eine ziemlich hohe Konzentration von Ionen auch um G herum existiert. Durch die Trägheit dieser Raumladung werden positive Ionen auch noch in der ersten Zeit nach der Spannungsumkehr gezwungen, nach G zu diffundieren; und erst nach Zerfall dieser Raumladung werden negative Ionen durch die Spannung zu G hingezogen. Zu dieser Deutung stimmt sehr gut die Zeit, die bis zur Stromumkehr verging. In einigen

[1]) Hayner, a. a. O.
[2]) Mc Curdy, a. a. O.

Fällen war diese Zeit nicht weniger als $2 \cdot 10^{-4}$ Sek., in guter Übereinstimmung mit der Zeit der Nachemission von λ 2537, welche als Zerfallszeit der positiven Raumladung um die Glühkathode gedeutet wurde.

§ 8. Das Nachleuchten. Nachdem die Intensität von λ 2537 etwa auf $^1/_{100}$ ihres ursprünglichen Wertes gesunken war, traten die anderen Bogenlinien wiederum mit bedeutender Intensität auf; dieses „Nachleuchten" dauerte bis etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Sek. nach Spannungswechsel. Aus mehreren Gründen wird dieses Nachleuchten als das Wiedervereinigungsspektrums von Quecksilber gedeutet.

Erstens ist die Wahrscheinlichkeit anderer Entstehungsmöglichkeiten sehr gering. Da das Nachleuchten erst anfängt, nachdem λ 2537 verloschen ist, kann es nicht durch Stoßanregung im Kathodenfall entstehen. Auch ist die Anregung durch Stoß positiver Ionen unmöglich; dazu wären viel höhere Werte der Hilfsspannung nötig. Anregung durch Elektronen unter der Beschleunigung der Hilfsspannung ist unwahrscheinlich wegen der langen Zeit vor Erscheinen des Nachleuchtens, und weil Charakter, Intensität, Erscheinungszeit und Dauer vollständig von der Hilfsspannung unabhängig sind. Überhaupt scheitert jeder Versuch, das Nachleuchten durch Stoßionisation zu erklären, an der Erklärung der Tatsache, daß die Intensitätsverhältnisse im Nachleuchten anders sind als im zugehörigen Bogenspektrum. Leider ist nichts über die Intensitätsverhältnisse weder in einem Wiedervereinigungsspektrum, noch in einem Stoßanregungsspektrum bekannt. Ein theoretischer Vergleich ist deshalb unmöglich. Da aber das Bogenspektrum in diesem Falle als Stoßanregungsspektrum bekannt ist, ist ein anderer Ursprung für das Nachleuchten sehr wahrscheinlich.

Die Deutung der relativen Intensitätsunterschiede der beiden Spektren wird dadurch erschwert, daß im Bogenstadium eine große Anzahl von Atomen sich in den $2\,p_i$ Zuständen befindet und daher die Linien des Bogenspektrums, die hier in Frage kommen, absorbieren kann[1]), während dies im Nachleuchten viel weniger der Fall sein muß, schon wegen der schwachen Intensität von λ 2537 in diesem Stadium. Würden also die höheren Glieder der Serien weniger absorbiert als die ersten, so wäre ihre Intensität im Bogenstadium verhältnismäßig kleiner; und dies entspricht genau den Beobachtungen. Jedoch haben Turner und Compton[1]) gefunden, daß die höheren Glieder der betreffenden Serien weniger absorbiert werden als die ersten. λ 2537 wird natürlich in beiden

[1]) Turner und Compton, Phys. Rev. **52**, 606, 1925.

Stadien gleich stark absorbiert, denn selbst im Bogenspektrum war die Anzahl der angeregten Atome wohl klein gegen die Anzahl normaler Atome.

In diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse von Rayleigh[1]) von großem Interesse. Rayleigh ließ den leuchtenden Dampf aus einer Quecksilberlampe in ein langes Seitenrohr destillieren. Durch verschiedene Elektroden in Form von geschlitzten Metallröhren konnte er den Einfluß negativer Spannung auf das Leuchten studieren. Er fand, daß im Seitenrohr, also außerhalb des Bereichs der elektrischen Felder, die höheren Serienglieder erst eine Zeit lang im Verhältnis zu den anderen an Intensität gewannen, dann aber wieder abschwächten. Er fand auch, daß das Leuchten des Dampfes durch negativ geladene Elektroden sehr schnell ausgelöscht wurde; gleichzeitig wurden Ströme positiver Ionen zu den Elektroden beobachtet. Die Geschwindigkeit des Auslöschens war für alle Linien gleich, nur daß λ 2537 etwas langsamer gelöscht wurde. Ferner wurde ein Teil der Intensität von λ 2537, sowie das kontinuierliche Spektrum von Quecksilber nicht ausgelöscht. Angesichts der Ergebnisse über das Löschen vermutete Rayleigh Wiedervereinigung als die Quelle des Leuchtens, ohne jedoch die Einzelheiten der Ergebnisse zu erklären.

Die Ergebnisse sind offenbar denen dieser Untersuchung ähnlich, mit dem Unterschied, daß Bogenlicht und Nachleuchten von Rayleigh räumlich getrennt werden, während hier die Trennung zeitlich durchgeführt ist. In beiden Fällen war der Abfall von λ 2537 im Nachleuchten langsamer als der der anderen Linien. Bemerkenswert ist, daß weder der Spektrograph von Rayleigh noch der in dieser Untersuchung verwendete die Linie 2537 von der Linie 2539 des Hg-Moleküls zu trennen vermochte. Dies erklärt die Tatsache, daß ein Teil der Intensität von 2537, zusammen mit dem kontinuierlichen Spektrum, nicht ausgelöscht werden konnte. Obwohl das Spektrum des Moleküls in dieser Untersuchung sonst nicht beobachtet wurde, ist es möglich, daß ein Teil der Intensität von λ 2537 im Nachleuchten aus λ 2539 bestand. Eine andere Ähnlichkeit besteht in der Beobachtung von Rayleigh, daß die höheren Serienglieder eine Zeit lang im Nachleuchten höhere Intensität hatten als im Bogen. Der darauffolgende Rückgang in der relativen Intensität dieser Linien ist in dieser Untersuchung nicht beobachtet worden. Interessant ist auch die Beobachtung von Rayleigh, daß obwohl die Intensität des kontinuierlichen Spektrums an irgend einer Stelle des Seitenrohres

[1]) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 262, 1925.



nicht verändert wird, wenn man an derselben Stelle Spannung angelegt, d. h. löscht, sie dagegen merklich abgeschwächt wird, wenn man an einer Stelle löscht, die der Dampfstrom vorher passiert. Dieses bedeutet einen Zusammenhang zwischen Anzahl der erregten Moleküle und Anzahl der positiven Ionen. Entweder kann ein positives Ion in einem Dreierstoß mit einem neutralen Atom und einem Elektron ein angeregtes Molekül bilden, oder, wahrscheinlicher, bilden sich angeregte Moleküle aus angeregten und normalen neutralen Atomen, und die positiven Ionen ergänzen den Bestand an angeregten Atomen, indem sie Elektronen auf metastabilen Bahnen binden.

Eine weitere Stütze der Erklärung des Nachleuchtens als Wiedervereinigungsspektrum ist, daß die Emission des Nachleuchtens erst dann den maximalen Wert erreicht, wenn die Emission von λ 2537 fast gänzlich aufgehört hatte. Da die Wahrscheinlichkeit einer Bindung dem Quadrat der Elektronengeschwindigkeit umgekehrt proportional ist, muß die Anzahl der Wiedervereinigungen steigen, sobald die Elektronengeschwindigkeit nicht mehr im Kathodenfall gesteigert wird. Eine ähnliche Deutung verlangt die Beobachtung, daß die Emission des Nachleuchtens im Raume außerhalb der Anode viel früher einsetzt, vermutlich weil die elektrische Feldstärke und somit die Elektronengeschwindigkeit in diesem Raume klein ist.

Weitere Beobachtungen, welche zum gleichen Schluß über die Quelle des Nachleuchtens führen, sind, daß die Dauer der positiven Ionensröme i_N und i_G ungefähr so lang ist wie diejenige des Nachleuchtens $2 \cdot 10^{-3}$ Sek., und schließlich, daß die Intensität des Nachleuchtens um so größer war, je schneller die Intensität von λ 2537 im Zwischenstadium' verschwand (Tabelle 1). Das heißt, je schneller durch Verteilung der positiven Ionen der Kathodenfall zerstört wurde, desto zahlreicher waren am Anfang des Wiedervereinigungsvorgangs die Ionen noch vorhanden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. H. W. Webb für die Anregung zu der Arbeit und für wertvollen Rat während der Untersuchung herzlich danken. Ferner danke ich Herrn Dr. B. Kurrelmeyer für die deutsche Übersetzung der Arbeit und den Herren C. M. Slack und George Dean für Unterstützung bei den Messungen.

Phoenix Physical Laboratory, Columbia University, New York City,
1. Sept. 1925.

Über das L-Röntgenabsorptionsspektrum von Antimon.

Von **Axel Jönsson** in Upsala.

(Eingegangen am 30. November 1925.)

Die L_{III}-Absorptionskante des Antimons ist sowohl für das reine Element als bei einer Anzahl von chemischen Verbindungen gemessen worden, und daraus sind die von den chemischen Bindungen des absorbierenden Atoms verursachten Störungen in Wellenlänge und Erregungsspannung der Kante berechnet.

Durch die Untersuchungen von Bergengren[1]) und Lindh[2]) ist nachgewiesen worden, daß die Lage der K-Röntgenabsorptionskanten der Elemente von dem chemischen und physikalischen Zustand des absorbierenden Atoms abhängig ist. Besonders eingehend hat Lindh die Absorptionskanten von Phosphor, Schwefel und Chlor untersucht, wobei sich ergab, daß die von den chemischen Bindungen verursachten Verschiebungen hauptsächlich von dem Valenzwert des absorbierenden Atoms abhängig sind. Gute experimentelle Beiträge hat Stelling[3]) geliefert, der auch einen Versuch, die Ergebnisse theoretisch zu erklären, gemacht hat. Messungen über denselben Effekt an den L-Absorptionskanten wurden von Coster[4]) an den Elementen Sn, Sb, Te und J und von Tandberg[5]) bei einigen J-Verbindungen ausgeführt. Ebenso wie die K-Kanten sind auch die L-Kanten gegen kürzere Wellenlängen verschoben, wenn die absorbierenden Atome in chemische Verbindungen eingehen. Die Messungen der L-Kanten umfassen jedoch nur eine sehr geringe Anzahl von Verbindungen, so daß daraus nicht zu ersehen ist, ob etwaige Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind. Aus diesem Grunde habe ich die fraglichen Verschiebungen bei einer Anzahl von Antimonverbindungen, teils von drei- und teils von fünfwertigem Antimon, untersucht. In der L-Reihe hat man bekanntlich drei Kanten, von denen aber zwei ziemlich schwach und daher schwer genau meßbar sind. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, die Lage der schärfsten Kante, L_{III}, zu messen.

Die Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Lund ausgeführt.

---

[1]) ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920.
[2]) Dissertation, Lund 1923.
[3]) ZS. f. phys. Chemie **117**, 161, 1925.
[4]) ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924.
[5]) Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 14, 1924.

Die experimentellen Anordnungen waren von derselben Art wie die von Lindh benutzten, ein Siegbahnscher Vakuumspektrograph mit der Absorptionsschicht zwischen Spalt und Kristall. Als Schichtenträger diente schwarzes Seidenpapier, in welches die zu untersuchende Substanz eingerieben war. Die Substanzmenge war von der Größenordnung 1 bis 2 mg/cm². Die Spaltweite war 0,1 mm und der Abstand zwischen Platte und Drehungsachse 125,1 mm. Als Gitter wurde ein Quarzkristall ($2d = 8494$ X-E.) benutzt. Bei den ersten Aufnahmen wurde Kalkspat verwendet. Dieser Kristall wurde aber verlassen, da die L_{III}-Kante von Antimon in der Nähe der K-Kante von Calcium liegt, wodurch die Antimonkante geschwächt wird. Die Antikathode war mit Wolfram belegt. Die Spannung am Rohre betrug 10 bis 12 Kilovolt; die Stromsträrke durch die Röhre war im Durchschnitt etwa 30 mA und die Expositionszeiten 5 bis 8 Stunden. Sämtliche Platten wurden vor den Ausmessungen photometriert. Als Referenzlinie wurde WL_{α_2} der zweiten Ordnung benutzt ($\lambda = 1473{,}48$ X-E.).

In der nachstehenden Tabelle sind die Messungsergebnisse zusammengestellt. In der ersten Spalte ist die chemische Zusammensetzung der untersuchten Absorptionsmedien, von dem Chemischen Institut der Universität Lund zur Verfügung gestellt, angegeben. Da einige der fünfwertigen Antimonverbindungen schlecht definiert sind, betrachte ich die chemischen Formeln nur als Präparatbezeichnungen; es können möglicherweise Abweichungen von den angegebenen Zusammensetzungen vorkommen. a bezeichnet den Abstand zwischen der Absorptionskante und der Referenzlinie. Auf der Photometerkurve ist dabei der Abstand zwischen der Linie und dem Inflexionspunkt des der Kante entsprechenden Kurventeils gemessen. Die letzte Spalte enthält die durch die Störung verursachte Änderung der der L_{III}-Kante entsprechenden Erregungsspannung in Volt.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die hier gemessenen Verschiebungen wesentlich kleiner sind als die von Lindh bei der K-Kante von P, S und Cl gemessenen, die 20 Volt betragen konnten. Es ist von vornherein zu erwarten, daß dieser Effekt im allgemeinen mit wachsender Ordnungszahl der Elemente kleiner wird. Weiter sind die Verschiebungen größer für Verbindungen mit fünfwertigem Antimon als für solche mit dreiwertigem, mit Ausnahme von Sb_2S_5. Der Mittelwert der Störung der Erregungsspannung ist für die dreiwertigen Verbindungen 6,5 Volt und für die fünfwertigen 8,6 Volt, wobei der erhaltene Wert bei Sb_2S_5 nicht mitgerechnet ist. Die entsprechenden Mittelwerte der Wellenlänge

sind 2988,3 und 2986,8 X-E.. Die Wellenlänge der L_{III}-Kante von Antimon ist früher von Lindsay gemessen; er fand den Wert 2994,5 X-E.

	Präparat	a mm	$\Delta\varphi$	λ X-E.	$\Delta\lambda$	$\frac{\nu}{R}$	ΔV
	Sb	0,74	10,2′	2993,0	—	304,45	—
	Sb	0,76	10,5′				
Dreiwertige Verbindungen	Sb_2O_3	0,57	7,8′	2987,4	— 5,6	305,02	7,7
	Sb_2O_3	0,59	8,1′				
	Sb_2S_3	0,59	8,1′	2987,9	— 5,1	304,97	7,0
	SbJ_3	0,63	8,7′	2988,7	— 4,3	304,89	5,9
	SbJ_3	0,60	8,3′				
	SbOCl	0,64	8,8′	2989.4	— 3,6	304,82	5,0
	$KSbOC_2O_4$	0,59	8,1′	2987,9	— 5,1	304,97	7,0
	$KSbO(OCOHCOH)_2$	0,61	8,4′	2988,5	— 4,5	304,91	6,2
Fünfwertige Verbindungen	nH_2O, Sb_2O_5	0,55	7,6′	2986,7	— 6,3	305,09	8,7
	Sb_2S_5	0,69	9,5′	2991,0	— 2,0	304,65	2,8
	$Cu(SbO_3)_2+nH_2O$	0,58	8,0′	2987,4	— 5,6	305,02	7,7
	$Cu(SbO_3)_2+nH_2O$	0,57	7,8′				
	$K_2H_2Sb_2O_7$	0,54	7,4′	2986,2	— 6,8	305,14	9,4

Eine Andeutung von Feinstruktur in der Kante habe ich nur bei nH_2O, Sb_2O_5 und SbOCl bemerkt. In der ersten Verbindung habe ich eine Nebenkante mit der Wellenlänge 2989,1 X-E., in der zweiten 2992,3 X-E. gemessen. Wie Lindh[1]) und Katherine Chamberlain[2]) gezeigt haben, hat man guten Grund anzunehmen, daß die Röntgenstrahlen eine Reduktion der höheren Sauerstoffverbindungen in der absorbierenden Schicht verursachen, und daß also diese Nebenkante dem Bestrahlungsprodukte Sb_2O_3 und Sb zuzuschreiben ist. Auf einigen Platten habe ich auch die von Lindh in der oben erwähnten Arbeit ausführlich studierte Schwärzung an der kurzwelligen Seite der Kante gefunden. Sie war aber zu schwach, um meßbar zu sein.

Lund und Upsala, 28. November 1925.

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 210, 1925.
[2]) Nature, Oktober 1924.

Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. III.
Reflexion an Magnesiumoxydflächen.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. November 1925.)

Es wird hier gezeigt, daß statt der empirischen Gesetzmäßigkeit für die Änderung des Teilreflexionsvermögens mit dem Reflexionswinkel, welche von Henning und Heuse[1]) für Magnesiumoxyd gefunden ist, auch eine theoretische Gesetzmäßigkeit festgestellt werden kann. Die Ergebnisse anderer Messungen werden mit denen von Henning und Heuse verglichen.

In der Arbeit „Über den Koeffizienten der diffusen Reflexion von Magnesiumoxyd" haben Henning und Heuse[2]) gezeigt, daß die Oberflächenhelligkeit H einer mit Magnesiumoxyd bedeckten Fläche bei senkrechter Inzidenz des Lichtes eine Funktion des Reflexionswinkels r ist. Die relativen Änderungen von H_r können dabei durch die folgende empirische Formel ausgedrückt werden:

$$\frac{H_r}{H_{r=0}} = 1 + 1{,}3 \sin^4 \left(\frac{r}{2}\right). \tag{1}$$

Diese Formel ergibt eine Übereinstimmung mit dem Experiment in den Grenzen von etwa $\pm$ 1,3 Proz.

Ich habe nun in meiner Arbeit „Zur Theorie der diffusen Reflexion, II"[3]) gezeigt, daß die Intensität J_r des von einer matten Oberfläche reflektierten Lichtes durch die folgende Gleichung bestimmt werden kann (der einfallende Lichtstrom ist bei allen Einfallswinkeln konstant):

$$J_r = \frac{a}{2} F(i', d) + b \cos r + \left[\frac{a_1}{2} F(i', d) + b_1 \cos r\right] B, \tag{2}$$

wobei

$$F(i', d) = \frac{\sin^2 (i' - d)}{\sin^2 (i' + d)} + \frac{\operatorname{tg}^2 (i' - d)}{\operatorname{tg}^2 (i' + d)},$$

$$i' = \frac{i + r}{2},$$

$$d = \arcsin \frac{\sin i'}{n},$$

$$B = \frac{\cos i \cos r}{\cos i + \cos r}$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **10**, 111, 1922.

[2]) l. c.

[3]) ZS. f. Phys. **35**, 34, 1925.

und a, b, a_1, b_1 Konstanten sind, welche durch die Art der reflektierenden Oberfläche bedingt sind.

Falls der reflektierende Körper wenig absorbiert, wird der Wert von $\frac{a}{2} F(i', d)$ bzw. $\frac{a_1}{2} F(i', d)$ relativ klein sein[1]), weshalb man in erster Annäherung auf dieses Glied verzichten kann. Dann erhält man

$$J_r = b \cos r + b_1 \cos r \, . \, B$$

und

$$\frac{J_r}{J_{r=0} \cos r} = M + M_1 \, . \, B,$$

wo

$$M = \frac{b}{J_{r=0}}$$

und

$$M_1 = \frac{b_1}{J_{r=0}}$$

ist. Da aber

$$\frac{J_r}{J_{r=0} \cos r} = \frac{H_r}{H_{r=0}}$$

ist, so findet man, daß annähernd:

$$\frac{H_r}{H_{r=0}} = M + M_1 B \tag{3}$$

ist, erhält also einen Ausdruck, welcher von der empirischen Formel (1) verschieden ist. Doch kann man eine gute Übereinstimmung dieser Formel (3) mit den Beobachtungsergebnissen von Henning und Heuse erzielen. In der folgenden Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Werte von

$$\frac{H_0}{H_{r=0}} = \varepsilon$$

gegeben.

Tabelle 1.

$r =$	35	36	55	60	80°		
ε beob. . .	0,968	—	0,900	—	0,750	Rot	1. Messung
ε beob. . .	0,968	—	0,916	—	0,790	Grün	1. Messung
ε beob. . .	—	0,965	—	0,896	0,752	Rot	2. Messung
ε beob. . .	—	0,965	—	0,899	0,762	Grün	2. Messung
ε ber. . .	0,968	0,965	0,911	0,892	0,770	$E = 0{,}675 + 0{,}65\, B$	

Wie aus dieser Tabelle 1 ersichtlich ist, haben wir eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Deshalb kann man

[1]) Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **32**, 514, 1925.

die Formel (3) statt der Formel (1) annehmen. In unserem Falle erhält man dann folgende Werte von ε (Teilreflexionsvermögen) für verschiedene r:

Tabelle 2.

$r =$	0	10	20	30	40	45	50	60	70	80	90°
ε . .	1,000	0,997	0,990	0,977	0,957	0,945	0,929	0,892	0,843	0,770	0,675

Die Werte dieser Tabelle sind aber keineswegs für alle möglichen Magnesiumoxydflächen gültig, denn von Fall zu Fall können die Konstanten der Formel (3) sich ändern. So zeigen z. B. die Werte von ε, die von mir in Gemeinschaft mit Woronkoff[1]) erhalten sind, schon eine andere Abhängigkeit vom Winkel r. In diesem Falle entsprechen die beobachteten Werte von ε etwa der Formel:

$$\varepsilon = 0,73 + 0,54\,B.$$

Die Ergebnisse von Hutchins[2]) aber führen zu der Formel:

$$\varepsilon = 0,66 + 0,68\,B;$$

liegen also nahe den Ergebnissen von Henning und Heuse. Jedenfalls ist der Beobachtungsfehler bei mir und Woronkoff wie auch bei Hutchins bedeutend größer als bei Henning und Heuse. Deshalb kann man als die besten Werte von ε diejenigen annehmen, welche in Tabelle 2 gegeben sind.

Um zu zeigen, wie noch bis in die neueste Zeit die Kenntnis der Reflexion von Magnesiumoxydflächen ungenügend bekannt war, sei noch zum Schluß die kürzlich erschienene Arbeit von Wolmeringer[3]) erwähnt, in welcher die Helligkeitsverteilung auf beleuchteten Zylindern untersucht wird. Es werden unter anderem auch mit Magnesiumoxyd bedeckte Zylinder studiert. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit lassen sich leicht die Werte von $\frac{\varepsilon}{\cos i}$ z. B. für einen solchen Fall berechnen, daß die Beobachtungs- und Beleuchtungsrichtung parallel zueinander sind. In diesem Falle setzen wir:

$$i = -r$$

und[4])

$$\frac{J_{r=-i}}{J_{r=0}\cos r} = \frac{\varepsilon}{\cos i}; \tag{4}$$

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 358, 1925.

[2]) Hutchins, Sill. Journ. **6**, 373, 1898.

[3]) Paula Wolmeringer, ZS. f. Phys. **34**, 184, 1925.

[4]) J_r gibt die Intensität des von einer Flächeneinheit reflektierten Lichtes mit $1/\cos i$ multipliziert.

wonach man nach Formeln (2) und (4) nach passender Wahl der Konstanten den Wert $\frac{\varepsilon}{\cos i}$ für beliebige i erhält. In Fig. 1 sind die theoretischen Kurven mit den Beobachtungsergebnissen[1]) von Wolmeringer zusammengestellt. Obwohl wir eine ausgezeichnete Übereinstimmung

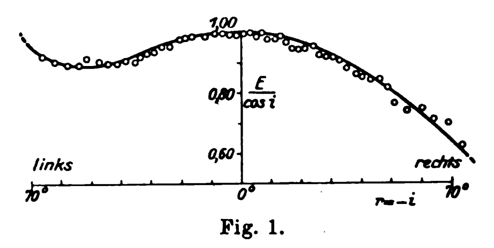


Fig. 1.

der Theorie mit dem Experiment haben, sind doch die Konstanten für die rechte und linke Seite des Zylinders durchaus verschieden. Diese Konstanten sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Tabelle 3.

	a	b	a_1	b_1	n
Rechts	0,047	0,39	0,000	1,20	1,74
Links	4,20	0,00	0,000	1,46	1,74

Wenn hier die Beobachtungsergebnisse nicht durch einen großen systematischen Fehler gefälscht sind, so ist aus Fig. 1 klar, wie verschieden die einzelnen Teile einer Magnesiumoxydfläche sich verhalten. Daher wäre es von großer Bedeutung, die Herstellungsart solcher Flächen für photometrische Zwecke genauer auszuarbeiten.

Moskau, Plechanoff Institut für Volkswirtschaft, November 1925.

[1]) Einer graphischen Darstellung entnommen.

Bemerkung zur Arbeit von G. Szivessy, Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten[1]).

Von **L. S. Ornstein** in Utrecht.

(Eingegangen am 1. Dezember 1925).

In der genannten Arbeit hat Herr G. Szivessy über einen Versuch berichtet, der nach der Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten positiv ausfallen sollte. Ein Kondensator, teilweise gefüllt mit einer solchen Flüssigkeit, wird nach dieser Theorie, wenn ein Magnetfeld senkrecht zu den Platten angesetzt wird, eine Potentialdifferenz erhalten.

Nun habe ich gezeigt[2]), daß man die Kastschen Versuche über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Dielektrizitätskonstante nur deuten kann, wenn man annimmt, daß eine kristallinische Flüssigkeit als ein Aggregat von Elementarkristallen aufgefaßt wird; denn für den Fall der Annahme, daß Moleküle durch das Feld orientiert werden, ist man genötigt, den Molekülen unwahrscheinlich große Magnetonenzahlen zuzuschreiben. Wenn man sich nun auf den Boden der Kristallaggregathypothesen stellt, ist das negative Resultat der Szivessyschen Versuche leicht zu verstehen. Denn das Ansetzen des Feldes hat jetzt nur eine Änderung der Dielektrizitätskonstante zur Folge, wodurch keine Potentialänderung am Kondensator auftritt. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob das durch das Magnetfeld orientierte Aggregat Pyroelektrizität zeigt.

Herr G. Szivessy war so freundlich, mir brieflich mitzuteilen, daß bis zu seiner Meßgenauigkeit dieser Effekt nicht existiert.

Utrecht, November 1925. Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 474, 1925.
[2]) Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.

Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden.

Von G. Michel und H. J. Spanner in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 10. November 1925.)

Es wird die Abkühlung gemessen, die glühende Oxydkathoden durch den entweichenden Elektronenstrom erfahren, und aus dieser die Austrittsarbeit $\delta\varphi$ der Elektronen errechnet. Für CaO, SrO, BaO wird befriedigende Übereinstimmung mit den nach der Sättigungsstrommethode ermittelten Werten für $\delta\varphi$ gefunden.

1. Einleitung. Legt man an eine etwa als Achse einer zylindrischen Anode angeordnete Glühkathode eine gegen die Anode negative Spannung an, so erfährt der Glühdraht bekanntlich beim Einsetzen des Elektronenstromes eine meßbare Abkühlung. Für die dem Drahte durch den Elektronenstrom entzogene Gesamtenergie (Energie, die beim Durchdringen der Metalloberfläche verbraucht wird, plus Energie, welche die Elektronen nach dem Austritt aus dem Metall noch haben) liefert die Richardsonsche Theorie[1]) der Glühelektronenemission die Formel:

$$U = N(\varepsilon \,.\, \delta\varphi + 2\,kT), \tag{1}$$

in welcher N die Anzahl der vom Drahte entweichenden Elektronen, $\delta\varphi$ die Arbeit in Volt, die das Elektron beim Durchsetzen der Oberfläche zu leisten hat, bedeutet. k ist die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur.

Dieser Abkühlungseffekt ist schon wiederholt Gegenstand von Messungen gewesen, und zwar verfährt man dabei praktisch so, daß man U, T und den vom Drahte fortgehenden Elektronenstrom $N \,.\, \varepsilon$ mißt, $\delta\varphi$ aus (1) errechnet und mit den nach anderen Methoden gefundenen Werten für diese Größe vergleicht. Die ersten Messungen sind die von Wehnelt und Jentzsch[2]) und Wehnelt und Liebreich[3]) an mit Calciumoxyd überzogenen Platindrähten. Sie verfuhren dabei so, daß sie die Widerstandsänderung, die der als Zweig einer Wheatstoneschen Brücke angeordnete Draht infolge der Abnahme seiner Temperatur erlitt, durch Erhöhung des Heizstromes rückgängig machten. Bezeichnet man mit i_1 den erhöhten, mit i_2 den ursprünglichen Heizstrom, so ergibt sich:

$$U = (i_1^2 - i_2^2)\, w, \tag{2}$$

---

[1]) O. W. Richardson, Phil. Trans. **201**, 516, 1903.

[2]) A. Wehnelt und F. Jentzsch, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 610, 1908; Ann. d. Phys. **28**, 537, 1909.

[3]) A. Wehnelt und H. Liebreich, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1057, 1913; Phys. ZS. **15**, 548, 1914.

wobei w den Widerstand des Drahtes bedeutet. Der Einfluß der durch den Anodenstrom im Drahte erzeugten Jouleschen Wärme wurde dadurch eliminiert, daß die Spannung einmal an das negative, das andere Mal an das positive Ende des Heizdrahtes gelegt wurde. So floß der Anodenstrom im Glühdraht das eine Mal im Sinne des Heizstromes, das andere Mal dagegen. Das Mittel aus beiden Messungen liefert den wahren Wert von U.

Weitere Versuche auf diesem Gebiet teilten Cooke und Richardson[1]) mit. Sie benutzten eine noch weiter unten zu besprechende Schaltung, bei der sich der Einfluß der durch den Anodenstrom im Drahte erzeugten Jouleschen Wärme automatisch kompensiert, und maßen den Abkühlungseffekt an Osmium- und Wolframdrähten.

Während nun die Messungen von Cooke und Richardson an reinen Metallen sehr gute Übereinstimmung mit den unter Benutzung der Richardsonschen Formel:

$$i = C e^{-\frac{\varepsilon \delta \varphi}{k T}} \sqrt{T} \tag{3}$$

(i Sättigungsstrom, C eine Konstante) aus den Sättigungsströmen ermittelten Werten für die Austrittsarbeit $\delta \varphi$ der Elektronen in Volt zeigen, schwanken die für Calciumoxyd gemessenen Werte zwischen 0,33 bis 9,4 Volt und zeigen somit weder eine Übereinstimmung in sich noch mit dem nach der Sättigungsstrommethode ermittelten Werte ($\delta \varphi = 2{,}4$). Wehnelt und seine Mitarbeiter suchen diese Tatsache durch eine zunehmende Zerstörung der Oxyde zu erklären, die Verdampfung und somit Verfälschung des Resultats zur Folge hat. Neuere Versuche haben aber gezeigt, daß es möglich ist, Oxydkathoden mehrere tausend Stunden zu belasten, ohne daß auch die geringste merkliche Veränderung an ihnen auftritt. Wir müssen also annehmen, daß die Zerstörung der Oxydkathode keine der Oxydemission wesentliche Erscheinung ist, sondern daß sie durch eine sekundäre Ursache hervorgerufen wurde. Als solche kommt in erster Linie unvollkommenes Vakuum in Frage. Nun ist aber in neuerer Zeit die Vakuumtechnik so wesentlich verbessert worden, daß es uns möglich schien, diese Versuche mit besserer Aussicht auf Erfolg wieder aufzunehmen.

2. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Sie ist im wesentlichen identisch mit der von Cooke und Richardson benutzten, die sich bei Vorversuchen auch für unsere

[1]) Cooke und O. W. Richardson, Phil. Mag. **25**, 624, 1913; ebenda **26**, 472, 1913.



Zwecke als sehr brauchbar erwiesen hatte. Der Glühfaden der Röhre bildet bei dieser Schaltung den einen Zweig *a* einer Wheatstoneschen Brücke. Den Zweig *b* bildet ein Rheostat, der etwa den gleichen Widerstand wie der Heizdraht besitzt. Zweig *c* war ein 1000-Ohm-Kasten, Zweig *d* ein ebensolcher mit Laufstöpsel. Im Brückenzweig befand sich ein Spiegelgalvanometer *G* mit Ayrtonschem Nebenschluß. Der durch die Zweige *a*, *b* und *d*, *c* fließende Strom war durch den variablen Widerstand *R* regulierbar und durch den Kommutator *K* umkehrbar. Er konnte im Präzisionsamperemeter M_1 gemessen werden. Die die Elektronen beschleunigende Spannung wurde vom Potentiometer *P* entnommen, das einerseits an der Anode der Röhre, andererseits an der Mitte eines 2000 Ohm betragenden Widerstandes *w* lag, der parallel zu dem Widerstand des Zweiges *b* geschaltet war. Auch dieser Strom war kommutierbar und konnte mit dem Milliamperemeter M_2 gemessen werden. Der Vorteil dieser Schaltung ist der, daß sie so wirkt, als ob der negative Pol der Elektrodenspannung an der Mitte des Heizfadens angelegt wäre, so daß der Anodenstrom im Drahte zu gleichen Teilen im Sinne und gegen den Sinn des Heizstromes fließt. Die wegen der Veränderung des Heizstromes durch den Anodenstrom notwendige Korrektion erfolgt also bei dieser Schaltung automatisch.

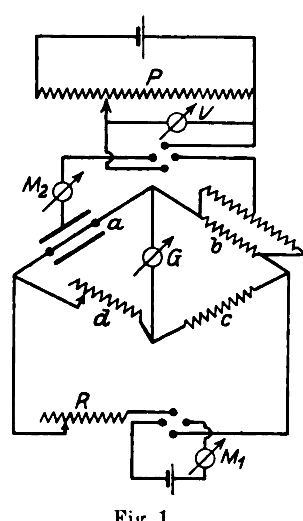


Fig. 1.

3. Verlauf einer Messung. Zunächst wurde durch den Widerstand *R* der Heizstrom so einreguliert, daß der Glühfaden die durch Vorversuche ermittelte und mit einem Wannerpyrometer gemessene Gebrauchstemperatur annahm. Gleichzeitig wurde der Widerstand des Zweiges *b* der Brücke so variiert, daß das Brückengalvanometer *G* stromlos blieb. So wurde der Widerstand *b* des Heizdrahtes bei der Gebrauchstemperatur gemessen. Der Heizstrom i_a wurde am Milliamperemeter M_1 abgelesen. Wurde jetzt an die Glühkathode eine gegen die Anode negative Spannung angelegt, so zeigte das Milliamperemeter M_2 das Einsetzen des Elektronenstromes an, der eine Temperaturerniedrigung und infolgedessen eine Verkleinerung des Widerstands des Heizdrahtes zur Folge hatte. Das Brückengalvanometer zeigte mithin einen Ausschlag

an. Jetzt wurde durch Ausschaltung von Widerstand bei R die Stromstärke so weit erhöht, bis das Galvanometer G wieder stromlos war. Die Stromstärke i_1, bei der dies der Fall war, wurde am Milliamperemeter M_1 abgelesen. Aus i_1, i_2 und w ergab sich gemäß Formel (1) und (2) die Austrittsarbeit $\delta\varphi$ der Elektronen in Volt aus dem betreffenden Material.

4. Versuche. Zunächst versuchten wir, mit der schon von dem einen von uns[1]) beschriebenen Röhre mit mit Quecksilber gedichtetem Schliff, die ein schnelles Auswechseln der Kathode gestattet, zum Ziele zu kommen. Es war uns aber nicht möglich, Glaswand und Metallteile dieser verhältnismäßig voluminösen Röhre so gasfrei zu bekommen, wie es diese Messungen offenbar erfordern. Wir erhielten mit ihr Werte, die um viele Hunderte von Prozenten schwankten. Quantitative Angaben zu machen, hat wenig Sinn. Es sei nur gesagt, daß wir auf Grund dieser Vorversuche zu folgender Anschauung kamen: Es überlagern sich bei nicht genügend entgasten Röhren zwei Effekte. Erstens gibt die nicht genügend entgaste Oxydkathode negativ geladene Gasteilchen ab, die ebenfalls eine Temperaturerniedrigung der Kathode zur Folge haben und somit den durch die Elektronen hervorgerufenen Abkühlungseffekt in dem Sinne verfälschen, daß er zu groß gefunden wird. Zweitens prallen positiv geladene Teilchen, die sich entweder in der Entladungsbahn befinden oder von der heiß werdenden Anode abgegeben werden, auf die Kathode auf und heizen sie durch Ionenbombardement. Durch diese Erscheinung kann der Abkühlungseffekt zu klein gemessen werden. Es sei nebenbei erwähnt, daß es uns möglich war, vermittelst dieses Ionenbombardements eine Glühkathodenröhre stundenlang bei abgestelltem Heizstrom zu betreiben.

Da uns diese Versuche gezeigt hatten, daß es gar nicht oder doch nur sehr schwer möglich ist, mit an der Pumpe befindlichen Röhren brauchbare Resultate zu erzielen, gingen wir zur Benutzung abgeschmolzener, technischer Röhren mit Zylinderanordnung von Anode und Kathode über. Diese wurden eigens für unsere Zwecke unter Weglassung des Gitters hergestellt und besonderer Wert auf äußersten Entgasungszustand gelegt. Ein besonderer Grad von Härte wurde noch durch Verdampfung des Anodenmaterials (Nickel), die infolge der äußersten Belastung auftrat, erreicht.

Zur Prüfung unserer Anordnung und um Anschluß an die Richardsonschen Messungen zu erreichen, untersuchten wir zunächst den Ab-

[1]) H. J. Spanner, Ann. d. Phys. 75, 609, 1924.



kühlungseffekt an einer Röhre mit Wolframdraht. Der von uns gefundene Wert von $\delta\varphi$ stimmt befriedigend mit dem von Cooke und Richardson mitgeteilten überein. Darauf untersuchten wir Röhren, die mit Platindraht versehen waren, welcher einen dünnen Überzug aus den Oxyden der Erdalkaligruppe besaß. Bei Beryllium- und Magnesiumoxyd konnten wir zu keinem Resultat kommen, und zwar offenbar deshalb, weil man bei dem geringen Emissionsvermögen dieser Oxyde zu sehr hohen Temperaturen gehen muß, um überhaupt einen meßbaren Effekt zu bekommen. Bei solchen Temperaturen tritt aber schon Verdampfen dieser Oxyde auf. Dagegen waren unsere Versuche mit den Oxyden von Calcium, Strontium und Barium erfolgreich. Die von uns für diese Substanzen und für Wolfram erhaltenen Werte sind aus Tabelle 1

Tabelle 1.

	$T_{abs.}$	w	i_1	i_2	i_{em}	$\frac{2kT}{\varepsilon}$	$\delta\varphi$	$\delta\varphi'$
W	2420	5,82	582,5	587,5	6,8	0,421	4,57	5
CaO	1493	1,61	1038	1046	10,0	0,257	2,45	2,40
SrO	1458	2,41	732,5	738,0	7,7	0,253	2,27	2,15
BaO	950	2,10	641,1	654,1	19	0,164	1,69	1,85

ersichtlich. In den Spalten steht der Reihe nach: Das verwandte Material (1), die absolute Temperatur (2) und der Widerstand w des Glühdrahtes (3). Spalte 4 und 5 enthalten die im Text erklärten Stromstärken i_1 und i_2, Spalte 6 den Emissionsstrom. In Spalte 7 sind die Werte $\frac{RkT}{\varepsilon}$ angegeben, für ihre Berechnung wurde der Wert $\frac{k}{\varepsilon} = 2{,}87 \cdot 10^{-7}$ zugrunde gelegt. In den beiden letzten Spalten stehen die von uns gefundenen Werte von $\delta\varphi$ und die Werte von $\delta\varphi'$, die Spanner[1]) nach der Sättigungsstrommethode gefunden hat. Die Übereinstimmung kann bei der zurzeit erreichbaren Meßgenauigkeit (etwa 10 Proz.) als befriedigend bezeichnet werden.

Dieses Resultat ist sehr bemerkenswert, denn nach unseren üblichen Vorstellungen sollte man annehmen, daß der Übergang eines Elektrons Platin–Oxyd–Vakuum unter genau demselben Energieverbrauch stattfindet, wie der Übergang Platin–Vakuum. Bei der Ermittlung von $\delta\varphi$ nach dem Sättigungsstromverfahren kann diese Energiebilanz zwar dadurch verschleiert werden, daß dem Heizstrom ein solcher Mehrbetrag an Energie entzogen wird, als den Verlusten durch Leitung und Strahlung

[1]) H. J. Spanner, l. c., S. 626.

entspricht, daß der Energieverbrauch beim Übergang Platin–Oxyd gerade kompensiert wird. Bei der von uns angewandten Methode kann aber etwas Derartiges nicht der Fall sein, denn hier wird immer direkt der Energieverbrauch mit und ohne Elektronenemission gemessen. Das nächstliegende wäre es wohl, an ein Herabbiegen des Randes des Schottkyschen[1] „Elektronennapfes“ durch äußere Felder zu denken, doch stößt man auch bei dieser Erklärungsmöglichkeit auf Schwierigkeiten. So scheinen also diese Versuche dafür zu sprechen, daß bei der Elektronenemission oxydbestrichener Drähte noch unbekannte Vorgänge vielleicht chemischer Natur eine wesentliche Rolle spielen. Versuche, diese Angelegenheit zu klären, sind im Gange.

Zum Schlusse möchten wir noch der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft für die Überlassung des Wannerpyrometers unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt danken wir herzlich für das dieser Arbeit entgegengebrachte große Interesse.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1925.

[1] W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

Experimentelle Untersuchung über Brechung und Dispersion der Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion in Glimmer.

Von **Axel Larsson** in Upsala.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1925.)

Mit Benutzung des Glimmerkristalls sind in verschiedenen Ordnungen die Glanzwinkel für folgende Spektrallinien bestimmt worden: Cu $K\alpha_1$, Va $K\alpha_1$, Sn $L\beta_1$, K $K\beta_1$, Mo $L\beta_1$, Si $K\alpha$ und Al $K\alpha$.. Aus diesen Messungen geht hervor, daß die Abweichung vom Braggschen Gesetz als ein Brechungsphänomen in der Kristallfläche aufzufassen ist. Der Brechungsindex ist für die verschiedenen Wellenlängen berechnet. Die normale Dispersion folgt hier demselben Gesetz wie innerhalb des optischen Gebietes. Die Resultate deuten eine Art von anomaler Dispersion an.

Einleitung. Früher ist der Gitterkonstantenwert von Glimmer von De Broglie[1]) zu 10,1 Å.-E. angegeben. Mit einem besonderen Glimmerröntgenspektrographen hat W. S. Gorton[2]) Messungen ausgeführt, woraus M. Siegbahn[3]) den Wert 9,7 Å.-E. berechnet hat. Ferner haben Bergen Davis und H. M. Terrill[4]) unter Benutzung eines Ionisationsspektrometers mit der $K\alpha_1$- und der $K\beta_1$-Strahlung des Molybdäns eine Untersuchung über die Abweichungen vom Braggschen Gesetz ausgeführt. Da aber keine von diesen Messungen dem Stande der gegenwärtigen Röntgenspektroskopie entspricht, hat der Verfasser[5]) auf Vorschlag von M. Siegbahn eine Untersuchung über den Reflexionswinkel in verschiedenen Ordnungen an Cu-$K\alpha_1$-Strahlung ausgeführt.

Dabei wurde der Siegbahnsche Präzisionsvakuumspektrograph benutzt.

Anordnung der Versuche. Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der obenerwähnten und ist mit derselben Apparatur ausgeführt. Betreffs der Meßmethode wird auf die früheren Arbeiten von M. Siegbahn und auf die obenerwähnte Untersuchung des Verfassers hingewiesen. Die Röntgenröhre wurde mit pulsierendem Gleichstrom betrieben. Die Spannung war etwa 30 kV, die Stromstärke ungefähr 20 mA. Die Expositionszeit variierte von 2 bis 30 Minuten. Die Breite des Spaltes war

[1]) De Broglie, Journ. de phys. **4**, 265, 1914.
[2]) W. S. Gorton, Phys. Rev., März 1916.
[3]) M. Siegbahn, ebenda, September 1916.
[4]) B. Davis and H. M. Terrill, Proc. Nat. Acad. Amer., April 1922.
[5]) A. Larsson, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **19** [A], Nr. 14, 1925.

0,03 mm und der Radius des Spektrographen 183,13 mm. Der verwendete Kristall „Gl. 13" ist von der Firma Steeg & Reuter in Homburg zubereitet. Das Glimmerblatt mit den Dimensionen 25 . 15 . 0,2 mm ist auf eine plane Glasplatte gekittet. Daß die reflektierende Fläche genügend plan ist, wurde durch eine optische Untersuchung festgestellt. Dafür bürgen auch die sehr kleinen Schwankungen der Winkelwerte.

Versuchsergebnisse. Die benutzten Spektrallinien und das Antikathodenmaterial gehen aus folgender Zusammenstellung hervor.

Tabelle 1.

Linie	Wellenlänge	Antikathodenmaterial
Cu $K\alpha_1$	1537,26 X-E.	Metallisches Kupfer
Va $K\alpha_1$	2498	Ammoniumvanadat
Sn $L\beta_1$	3378	Metallisches Zinn
K $K\beta_1$	3447	Kaliumsulfat
Mo $L\beta_1$	5166	Metallisches Molybdän
Si $K\alpha$	7109	Reines Silicium
Al $K\alpha$	8319	Metallisches Aluminium

In den Tabellen 2 bis 8 sind die Meßresultate zusammengestellt. Hier bedeutet

n die Ordnung des Spektrums,

t die Temperatur im Spektrographen,

a den mit dem Komparator bestimmten Abstand (in Millimetern) der Spektrallinien bei der doppelseitigen photographischen Aufnahme,

$4\varphi_0$ die Drehung des Plattenhalters zwischen den beiden Expositionen, welche auf einer Präzisionsskale mit zwei Mikroskopen mit Okularmikrometern abgelesen wurde,

φ den Glanzwinkel, der in Graden aus φ_0 und a durch den Ausdruck

$$\varphi = 0{,}25\left[4\,\varphi_0 + \frac{180}{\pi}\cdot\frac{a}{R}\right]$$

berechnet wird; R ist der Radius des Spektrographen.

Leider ist der Ausdehnungskoeffizient von Glimmer nicht bekannt, weshalb eine Korrektion der gemessenen Winkelwerte auf eine bestimmte Temperatur nicht möglich war. Es scheint jedoch, als ob der Koeffizient bei Glimmer so klein ist, daß die Temperaturänderungen, die hier vorkommen, keine merkbare Veränderung des Glanzwinkels verursachen. Daß das Braggsche Gesetz nicht genau gilt, wurde zum erstenmal in

Tabelle 2. Cu $K\alpha_1$ (λ = 1537,26 X-E.).

Platte	n	t	a	4 φ_0	φ	φ Mittel	log $\frac{\sin\varphi}{n}$
243 a	1	19,7°	0,321	17° 40′ 1,8″	4° 26′ 30,9″	—	—
243 b	1	19,4	0,312	17 40 6,8	4 26 29,5	—	—
245 a	1	20,5	0,319	17 40 1,8	4 26 30,3	—	—
245 b	1	19,5	0,317	17 40 6,0	4 26 31,0	—	—
246 a	1	20,1	0,316	17 40 4,7	4 26 30,1	—	—
246 b	1	20,3	0,308	17 40 6,7	4 26 28,4	4° 26′ 30,0″	8,8889883–10
247 a	3	20,5	0,529	53 29 52,2	13 24 57,0	—	—
247 b	3	20,4	0,516	53 30 3,0	13 24 56,1	13° 24′ 56,6″	8,8883946–10
248 a	5	20,8	0,465	90 50 0,0	22 24 41,0	—	—
248 b	5	20,5	0,472	90 49 59,1	22 24 42,7	22° 24′ 41,9″	8,8883255–10

Tabelle 3. Va $K\alpha_1$ (λ = 2498 X-E.).

Platte	n	t	a	4 φ_0	φ	φ Mittel	log $\frac{\sin\varphi}{n}$
249 a	1	21,0°	0,281	28° 49′ 57,5″	7° 13′ 48,5″	—	—
249 b	1	20,8	0,283	28 50 4,8	7 13 50,9	—	—
252 a	1	21,5	0,277	28 50 6,4	7 13 49,6	—	—
252 b	1	20,7	0,283	28 50 3,0	7 13 50,4	—	—
253 a	1	21,8	0,288	28 49 55,2	7 13 49,9	—	—
253 b	1	22,6	0,285	28 49 54,6	7 13 48,9	7° 13′ 49,7″	9,0998907–10
250 a	3	21,1	0,318	88 30 5,0	22 9 0,5	—	—
250 b	3	21,2	0,312	88 30 0,3	22 8 57,9	22° 8′ 59,2″	9,0992536–10
251 a	5	21,8	0,640	155 30 4,6	38 55 31,3	—	—
251 b	5	21.7	0,625	155 29 57,0	38 55 25,2	38° 55′ 28,2″	9,0991941–10

Tabelle 4. Sn $L\beta_1$ (λ = 3378 X-E.).

Platte	n	t	a	4 φ_0	φ	φ Mittel	log $\frac{\sin\varphi}{n}$
225 a	1	17,3°	0,619	38° 59′ 54,2″	9° 47′ 52,8″	—	—
225 b	1	17,5	0,613	39 0 1,5	9 47 53,0	—	—
246 b	1	19,2	0,618	39 0 1,8	9 47 54,4	9° 47′ 53,4″	9,2309034–10
230 a	2	18,1	0,500	79 20 3,5	19 52 21,6	—	—
230 b	2	18,2	0,511	79 19 52,0	19 52 22,1	19° 52′ 21,8″	9,2303677–10
226 a	3	17,5	0,819	122 20 1,3	30 38 51,0	—	—
226 b	3	17,5	0,827	122 20 2,5	30 38 53,5	30° 38′ 52,2″	9,2302443–10
229 a	4	18,1	0,822	170 59 55,0	42 48 50,0	—	—
229 b	4	17,8	0,808	171 0 4,5	42 48 49,9	42° 48′ 50,0″	9,2302056–10
227 a	5	18,1	0,935	232 19 56,5	58 9 22,4	—	—
227 b	5	19,2	0,934	232 19 57,5	58 9 22,4	58° 9′ 22,4″	9,2301881–10

Tabelle 5. K $K\beta_1$ (λ = 3447 X-E.).

Platte	n	t	a	4 φ_0	φ	φ Mittel	log $\frac{\sin\varphi}{n}$
238 a	1	19,2°	1,042	39° 40′ 19,7″	9° 59′ 58,4″	—	—
238 b	1	18,8	1,056	39 40 3,8	9 59 58,5	9° 59′ 58,5″	9,2396519–10
236 a	3	17,8	0,635	125 10 3,5	31 20 29,7	—	—
236 b	3	18,1	0,632	125 10 7,0	31 20 29,7	31° 20′ 29,7″	9,2389981–10
237 a	5	18,8	1,106	239 59 50,2	60 5 9,0	—	—
237 b	5	18,6	1,109	239 59 56,5	60 5 11,6	60° 5′ 10,3″	9,2389372–10

Tabelle 6. Mo $L\beta_1$ (λ = 5166 X-E.).

Platte	n	t	a	$4\varphi_0$	φ	φ_{Mittel}	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
232 a	1	18,5°	1,080	60° 0′ 7,0″	15° 5′ 5,8″	—	—
232 b	1	18,8	1,082	60 0 12,2	15 5 7,7	15° 5′ 6,7″	9,4153990—10
233 a	2	19,2	0,955	124 59 54,1	31 19 27,4	—	—
233 b	2	18,4	0,953	124 59 52,3	31 19 26,4	31° 19′ 26,9″	9,4149003—10
234 a	3	19,0	0,783	204 40 0,0	51 13 40,5	—	—
234 b	3	19,0	0,782	204 40 10,2	51 13 42,7	51° 13′ 41,6″	9,4147764—10

Tabelle 7. Si $K\alpha$ (λ = 7109 X-E.).

Platte	n	t	a	$4\varphi_0$	φ	φ_{Mittel}	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
258 a	1	21,2°	0,341	83° 50′ 8,1″	20° 59′ 8,1″	—	—
258 b	1	20,7	0,349	83 50 6,0	20 59 9,8	—	—
262 a	1	21,0	0,351	83 50 3,1	20 59 9,6	—	—
262 b	1	21,4	0,344	83 50 6,4	20 59 8,5	20° 59′ 9,0″	9,5540493—10
260 a	2	21,1	0,751	182 30 2,8	45 41 2,2	—	—
260 b	2	21,2	0,739	182 30 9,8	45 41 0,5	—	—
261 a	2	21,0	0,738	182 30 4,2	45 40 58,9	—	—
261 b	2	21,0	0,754	182 30 0,8	45 41 2,5	45° 41′ 1,2″	9,5535758—10

Tabelle 8.

Platte	n	t	a	$4\varphi_0$	φ	φ_{Mittel}	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
256 a	1	23,6°	0,938	98° 49′ 57,1″	24° 46′ 52,8″	—	—
256 b	1	23,6	0,933	98 50 7,7	24 46 54,5	24° 46′ 53,7″	9,6223801—10
263 a	2	20,5	0,737	227 14 58,2	56 52 12,0	—	—
263 b	2	21,1	0,722	227 15 4,2	56 52 9,3	56° 52′ 10,6″	9,6219179—10

Lund von W. Stenström[1]) dargelegt. Seine Messungen wurden mit Gips und Zuckerkristallen ausgeführt. Später hat Hjalmar[2]) Gipskristalle eingehend untersucht. Duane und Patterson[3]) haben mit einem Ionisationsspektrometer die Abweichung an Kalkspat und bei der L-Strahlung von Wolfram studiert. Bei der letzterwähnten Untersuchung ist aber das Material sehr klein, und die zufälligen Fehler scheinen größer als die Abweichung selbst zu sein. Ferner haben Bergen Davis und H. M. Terrill[4]) auch mit einem Ionisationsspektrometer die Glanzwinkel der Molybdän-K-Strahlung gegen den Glimmerkristall bestimmt. Es scheint aber, als ob ihre Messungen mit einem größeren systematischen

[1]) W. Stenström, Diss. Lund 1919.

[2]) E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **15**, 65, 1923.

[3]) Duane und Patterson, Phys. Rev. **16**, 526, 1920.

[4]) B. Davis and H. M. Terrill, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 59, 1922.

Fehler behaftet sind, so daß die Abweichung etwa siebenmal so groß gefunden wurde, wie aus der vorliegenden Arbeit zu erwarten ist.

Nach theoretischen Untersuchungen von Darwin[1]) und Ewald[2]) kann die Abweichung vom Braggschen Gesetz wie ein Brechungsphänomen in der Kristallfläche aufgefaßt werden. Nach dem Braggschen Gesetz soll $\frac{\sin\varphi}{n}$ konstant sein, aber wegen der Brechung wird

$$\log\frac{\sin\varphi}{n} = C + \frac{A}{n^2}, \tag{1}$$

wo C und A Konstanten sind.

Setzt man den Brechungsexponenten

$$\mu = 1 - \delta,$$

so sollte, wenn auch für die Röntgenstrahlen die auf die elektromagnetische Strahlungstheorie gegründete Dispersionsformel ihre Gültigkeit behält,

$$\delta = \frac{2\pi e^2}{m}\sum\frac{N_i}{\nu^2 - \nu_i^2} \tag{2}$$

sein.

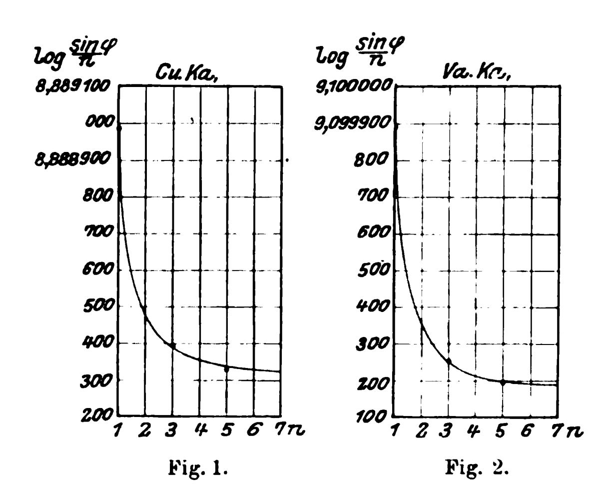


Fig. 1. Fig. 2.

N_i ist die Zahl pro Volumeneinheit derjenigen Elektronen, die eine bestimmte Eigenfrequenz ν_i haben, ν ist die Frequenz der Röntgenstrahlen. e und m sind Ladung und Masse der Elektronen. Wenn ν genügend von ν_i abweicht und N_i ziemlich klein ist im Verhältnis zur Gesamtzahl der Elektronen pro Volumeneinheit, so wird $\delta \cdot \nu^2$ konstant oder

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \text{konstant}. \tag{3}$$

[1]) Darwin, Phil. Mag. (6) **27**, 315, 1914.
[2]) Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519, 1918.

Um nun zu kontrollieren, ob die Abweichungen der Theorie folgen, ist in den Fig. 1 bis 7 $\log \frac{\sin \varphi}{n}$ als Funktion der Ordnungszahl n dargestellt, die eingezeichneten Kurven sind sämtlich von der Form

$$\log \frac{\sin \varphi}{n} = C + \frac{A}{n^2},$$

und die Konstanten C und A sind so gewählt, daß der Anschluß der Kurven an die Punkte so gut wie möglich wird. Die numerischen Werte

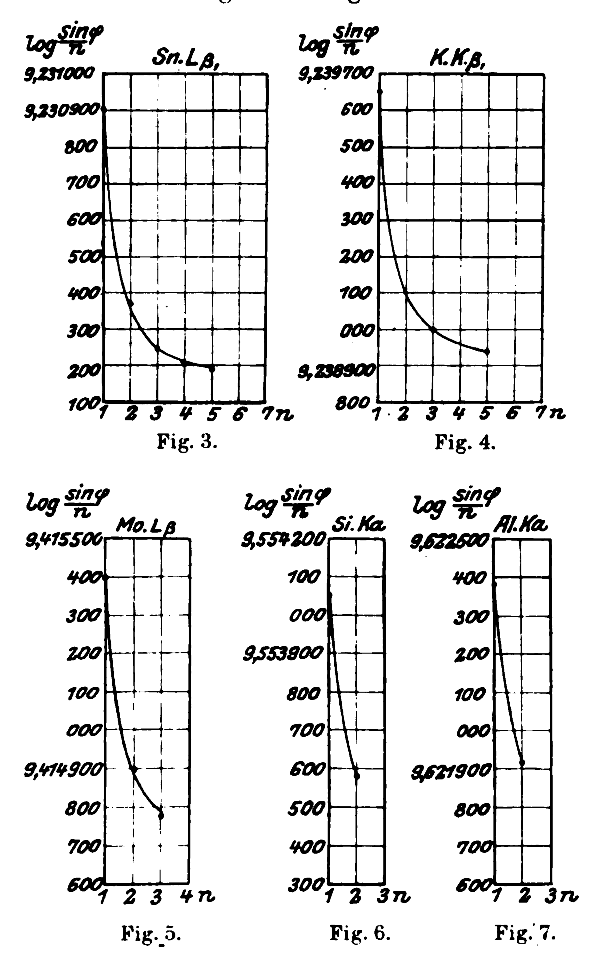


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

der Konstanten C und A gehen aus der Tabelle 9 hervor, wo die Gleichungen der Kurven wiedergegeben sind. Nach der Theorie sollen die Kurven nicht nur gleichartig, sondern auch kongruent sein. Bei Cu $K\alpha_1$

und Va $K\alpha_1$ sind die Kurven bis $n = 7$ ausgezogen, trotzdem die Messungen nur bis $n = 5$ ausgeführt sind. Daß man dazu das Recht hat, geht aus der obenerwähnten Untersuchung des Verfassers hervor, wo die Messungen noch bis zur elften Ordnung verfolgt wurden.

Tabelle 9.

Linie	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
Cu $K\alpha_1$	$8{,}888\,308\,5 + 0{,}000\,679\,8 \cdot n^{-2}$
Va $K\alpha_1$	$9{,}099\,166\,3 + 0{,}000\,724\,4 \cdot n^{-2}$
Sn $L\beta_1$	$9{,}230\,163\,6 + 0{,}000\,739\,8 \cdot n^{-2}$
K $K\beta_1$	$9{,}238\,910\,4 + 0{,}000\,741\,5 \cdot n^{-2}$
Mo $L\beta_1$	$9{,}414\,714\,1 + 0{,}000\,684\,9 \cdot n^{-2}$
Si $K\alpha$	$9{,}553\,417\,6 + 0{,}000\,631\,7 \cdot n^{-2}$
Al $K\alpha$	$9{,}621\,770\,7 + 0{,}000\,619\,4 \cdot n^{-2}$

Die sehr kleinen Abweichungen von der theoretischen Form sind kleinen zufälligen Meßfehlern zuzuschreiben. Nach dieser Darstellung ist es leicht, die Abweichung am Winkelmaß abzulesen.

Eine quantitative Berechnung von δ durch Kombination von Winkelwerten aus verschiedenen Ordnungen zeigt, daß bei diesen verschiedenen Kombinationen δ für ein und dieselbe Wellenlänge wirklich innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist. Die Berechnung erfolgt nach der Formel[1])

$$\delta = \frac{\frac{\sin\varphi_1}{n_1} - \frac{\sin\varphi_2}{n_2}}{\frac{1}{n_1 \sin\varphi_1} - \frac{1}{n_2 \sin\varphi_2}}, \qquad (4)$$

wo die Indizes 1 und 2 verschiedene Ordnungen angeben.

Die Resultate der Rechnung sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Indizes bei δ geben die Kombinationen an.

Tabelle 10.

Linie	Cu $K\alpha_1$	Va $K\alpha_1$	Sn $L\beta_1$	K $K\beta_1$	Mo $L\beta_1$	Si $K\alpha$	Al $K\alpha$
λ Å.-E.	1,537	2,498	3,378	3,447	5,166	7,109	8,319
$\delta_{12} \cdot 10^6$			47,7		103,8	186,2	249
$\delta_{13} \cdot 10^6$	9,24	26,2	49,5	51,0	109,2		
$\delta_{14} \cdot 10^6$			49,7				
$\delta_{15} \cdot 10^6$	9,45	26,5	49,7	51,7			
δ_{Mittel}	9,35	26,4	49,2	51,4	106,5	186,2	249
$\frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^6$	3,96	4,22	4,31	4,32	3,99	3,68	3,60

[1]) Siehe M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, Oxford 1925.

In Fig. 8 ist δ/λ^2 als Funktion der Wellenlänge graphisch dargestellt.

Aus der Tabelle 10 geht hervor, daß für eine bestimmte Wellenlänge δ konstant ist, d. h. das gewöhnliche optische Brechungsgesetz hat auch für dieses Phänomen seine Gültigkeit. Ferner ist für die Dispersion das sehr bedeutungsvolle Resultat zu erkennen, daß das Verhältnis δ/λ^2 beinahe konstant ist, trotzdem ein so großes Wellenlängengebiet durchgemessen ist, daß δ von $9{,}35 \cdot 10^{-6}$ bis $249 \cdot 10^{-6}$ variiert hat. Der hier gefundene Mittelwert von δ/λ^2 ist $4{,}02 \cdot 10^{-6}$. Leider ist weder die Dichte noch die chemische Zusammensetzung des angewandten

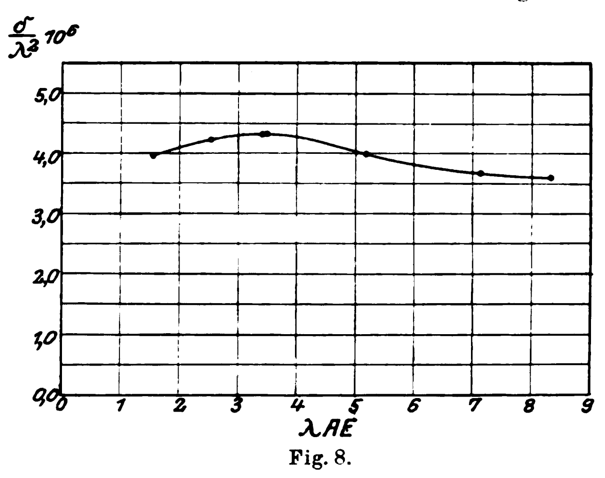


Fig. 8.

Kristalls bekannt. Wenn man aber die Dichte gleich 3,0 setzt (gleich dem Mittelwert zwischen den Grenzwerten 2,8 und 3,2, die im Landolt-Börnstein angegeben sind), und wenn man weiter die Atomzahl gleich dem halben Atomgewicht annimmt, so bekommt man nach der Dispersionsformel (2) $\frac{\delta}{\lambda^2} = 4{,}05 \cdot 10^{-6}$. Aus diesen Versuchsergebnissen geht deutlich hervor, daß betreffs der normalen Dispersion die optische Dispersionsformel in diesem Falle auch für Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion ihre Gültigkeit behält.

Bei der Wellenlänge 3,4 Å.-E. hat die Dispersionskurve (Fig. 8) ein Maximum. Es mag hervorgehoben werden, daß der Kristall nach der Einjustierung am Anfang der Arbeit gar nicht mehr verschoben wurde. Eine mögliche kleine Fehljustierung des Kristalls würde eine kleine Parallelverschiebung in der Höhenlage zur Folge haben, aber keine merkbare Deformation der Kurve verursachen. Das Maximum ist auch nicht durch Temperaturänderungen zu erklären, weil die Temperatur während

der Zeit der Messung an jeder Wellenlänge ziemlich konstant war. Weiter verbürgt die Mannigfaltigkeit der Platten, daß die Abweichung der Kurve von einem linearen Verlauf nicht zufälligen Meßfehlern zugeschrieben werden kann. Die Ursache des Maximums dürfte in dem Umstand zu suchen sein, daß gerade bei dieser Wellenlänge die K-Absorptionsgrenze des Kaliums liegt. Ihre Lage fällt zwischen die nahe liegenden Punkte Sn $L\beta_1$ und K $K\beta_1$. Die Kurve deutet also auf eine Art von anomaler Dispersion hin. Damit soll nicht gesagt werden, daß die Anomalie von derselben Form sein muß wie bei der optischen Dispersion. Um die wirkliche Gestalt der Kurve in der Nähe der Absorptionsgrenze festzulegen, ist die Zahl der gemessenen Wellenlängen in diesem Gebiet zu klein. Auch mag bemerkt werden, daß für die genaue Formgebung der Dispersionskurve Glimmer seiner komplizierten Zusammensetzung wegen nicht sehr gut geeignet ist, da die Zahl der Elektronen, die die kritische Frequenz haben, kleiner als 1 Proz. der Gesamtzahl der Elektronen ist.

Über die Einwirkung der Brechung auf die Berechnung der Wellenlängen aus den gemessenen Winkelwerten in verschiedenen Ordnungen. Wenn das Braggsche Gesetz wegen der Brechung korrigiert wird, so bekommt man folgende Formel für den Zusammenhang zwischen dem direkt meßbaren Winkel φ_n und der Wellenlänge λ (im Vakuum)

$$n\lambda = 2d\left[1 - \frac{4d^2}{n^2}\cdot\frac{\delta}{\lambda^2}\right]\sin\varphi_n. \tag{5a}$$

Da δ/λ^2 beinahe konstant ist und in oben angedeuteter Weise gemäß der Kenntnis der Dichte berechnet wird, bekommt man

$$n\lambda = 2d\left[1 - 5{,}40\,\varrho\cdot\frac{d^2}{n^2}\cdot 10^{-6}\right]\sin\varphi_n. \tag{5b}$$

Hier ist ϱ die Dichte des Kristalls. Bei Herleitung dieser Formel sind gewisse Näherungen angenommen worden. Um die Genauigkeit der Formel zu prüfen, sind die Wellenlängen von Cu $K\alpha_1$ aus Winkelwerten verschiedener Ordnungen in der Tabelle 11 berechnet. Die zugrunde gelegten Winkelwerte sind nicht gemessen, sondern aus der Gleichung

$$\log\frac{\sin\varphi_n}{n} = 8{,}888\,308\,5 + 0{,}000\,679\,8\,.\,n^{-2}$$

erhalten. Die Berechnung der λ-Werte erfolgte nach der Gleichung

$$n\lambda = 19{,}881\,04\left[1 - \frac{0{,}001\,565}{n^2}\right]\sin\varphi_n.$$

Tabelle 11.

n	λ X.E.	λ_{Br} X.E.
1	1537,260	1537,260
2	1537,261	1535,457
3	1537,261	1535,123
4	1537,261	1535,006
5	1537,261	1534,952
6	1537,261	1534,922
7	1537,262	1534,905
8	1537,262	1534,893
9	1537,262	1534,885
10	1537,262	1534,880

In der Tabelle 11 sind auch die Wellenlängen angegeben, die sich mit Hilfe des einfachen Braggschen Gesetzes berechnen lassen. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß das einfache Braggsche Gesetz ganz unbefriedigend ist, wenn man zu Wellenlängenmessungen verschiedene Ordnungen benutzt, daß aber die Formel (5) sogar völlig eindeutig den Wellenlängenwert ergibt.

Der Brechung wegen könnte man erwarten, daß die Berechnung der früheren Wellenlängenmessungen ein wenig fehlerhaft ausfallen müßte. Nach Angabe von M. Siegbahn[1]) sind aber fast sämtliche genauen Messungen in der ersten Ordnung ausgeführt worden, und, da δ/λ^2 konstant ist, können die Formeln (5), wenn nur die erste Ordnung benutzt wird, geschrieben werden

$$n\lambda = 2d' \sin \varphi_n.$$

Da die Differenz zwischen d und d' viel kleiner ist als der mögliche absolute Fehler des Gitterkonstantenwertes von Kalkspat, so ergibt sich, daß die Wellenlängenmessungen innerhalb der gegenwärtig möglichen relativen Genauigkeit richtig sind.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und die Apparate zu meiner Verfügung gestellt hat, möchte ich hier für seine große Gefälligkeit und das hilfreiche Interesse, mit dem er meine Arbeit stets verfolgt hat, meinen herzlichsten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, November 1925.

---

[1]) M. Siegbahn, The Spectroskopy of X-Rays, Oxford 1925.

Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkristallen.

Von Z. Gyulai, zurzeit in Göttingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1925.)

Die Arbeit enthält folgende experimentelle Feststellungen: 1. In natürlichen blauen und violetten, lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen zeigt die lichtelektrische Empfindlichkeit, auch wenn sie auf gleiche absorbierte Lichtenergie bezogen wird, eine ausgesprochene Selektivität (Fig. 2 und 4). 2. Die Bestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem Licht hat keinen Einfluß auf das optische Absorptionsspektrum; es fehlt also die sonst sowohl elektrisch wie optisch nachweisbare „Erregung". 3. Mit Na-Dampf additiv blau verfärbtes NaCl hat ein Absorptionsspektrum gleicher Art, wie natürliches blaues NaCl. 4. Mit Na-Dampf additiv gelb verfärbtes NaCl verhält sich in entscheidenden Punkten wie das mit Röntgenlicht gelb verfärbte: Das Absorptionsmaximum liegt auch hier bei Zimmertemperatur bei 0,47 mμ und die „Erregung" verändert das Absorptionsspektrum in der typischen Weise (Fig. 5). Diese experimentellen Feststellungen werden an verschiedenen Stellen in den Rahmen eingeordnet, mit dem Gudden und Pohl sowohl den selektiven Oberflächenphotoeffekt wie die selektiven Absorptionsvorgänge in lichtelektrisch leitenden Kristallen zu umfassen suchen.

§ 1. Gudden und Pohl[1]) haben kürzlich ein neues Verfahren zum Nachweis des selektiven Photoeffektes der Alkalimetalle angegeben. Sie schlagen eine dicke Alkalimetallschicht auf die nicht besonders getrocknete Oberfläche einer Quarzplatte oder eines anderen durchsichtigen Isolators nieder. Auf die andere Seite der Isolatorplatte bringen sie eine durchsichtige Elektrode und stellen zwischen dieser und der Alkalimetallschicht ein hohes elektrisches Feld her. Dann beobachten sie beim Einsatz einer Belichtung Elektrizitätsbewegungen, die den in lichtelektrisch leitenden Kristallen auftretenden ähnlich sind.

Aus den Einzelheiten ihrer Versuche folgern Gudden und Pohl, daß fein verteiltes Alkalimetall in einer Zwischenschicht[2]) zwischen Isolator und Metallfläche suspendiert ist, und daß die lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen kleine Wege in dieser Zwischenschicht zurücklegen können. Trifft diese Auffassung zu, so steht zu erwarten, daß der

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. 34, 245, 1925.

[2]) Gudden und Pohl denken dabei an den bekannten Vorgang, den man z. B. beim Schneiden von K unter Benzin beobachtet. In kurzer Zeit läuft die Grenzfläche an, sie bekommt eine violette Farbe, wie sie für kolloidale ultramikroskopisch auflösbare Metallsuspensionen charakteristisch ist. Entsprechende Suspensionen entstehen in Vakuumzellen, wenn man die Metalloberfläche vorübergehend mit feuchtem O_2 in Berührung bringt.

selektive Oberflächenphotoeffekt in entsprechender Weise an den ultramikroskopischen Teilchen auftritt, die in den bekannten blauen und violetten NaCl-Kristallen eingesprengt sind. Auf Grund dieser Überlegungen habe ich die nachstehenden Versuche angestellt. Ihr Ergebnis ist natürlich von der besonderen Fragestellung unabhängig.

§ 2. Röntgen[1]) hat 1921 angegeben, daß natürlich blau gefärbtes Steinsalz sich im wesentlichen ebenso verhält, wie durch Röntgenlicht gelb verfärbtes, d.h. im Licht leicht nachweisbare „lichtelektrische Ströme" gibt. Röntgen hat die Verteilung der Lichtwirkung im Spektrum einer Nernstlampe ermittelt. Er findet sie ähnlich wie in dem durch Röntgenlicht verfärbten NaCl, nur merklich verbreitert und nach längeren Wellen verschoben.

Ich habe diese Messungen wiederholt, jedoch gleichzeitig die spektrale Energieverteilung gemessen und mit ihr die lichtelektrischen Messungen auf gleiche auffallende Lichtenergie umgerechnet. Die so gewonnene Verteilungskurve der lichtelektrischen Ströme zeigt nicht die regelmäßige Glockenform, wie sie für das von Röntgenlicht gelb verfärbte NaCl gilt. Auch ergeben sich merkliche Verschiedenheiten zwischen blauen und violetten Kristallen, während die verschiedenen blauen und violetten Stücke unter sich Übereinstimmung zeigen.

Dann habe ich die Lichtabsorption in den Kristallen gemessen und die lichtelektrischen Ströme auf gleiche absorbierte Lichtenergie umgerechnet. Dabei behält die spektrale Verteilung ihre Selektivität, in einem höchst auffälligen Gegensatz zu meinen früheren Messungen an gelb verfärbtem NaCl, die die Gerade einer quantenhaften Lichtabsorption ergeben[2]). Der Hergang dieser Messungen folgt jetzt in § 3.

§ 3. Die Versuche. Die Herkunft der NaCl-Kristalle war nicht bekannt. Sie enthielten in faustgroßen Blöcken nebeneinander und meistens scharf abgegrenzt klare, violette und blaue bzw. in dicker Schicht tief schwarzblaue Gebiete. Sie unterschieden sich also durch das Überwiegen bestimmter Größen der färbenden kolloidalen Teilchen. Es wurden Stücke herausgespalten, in denen klare, violette und blaue Stücke aneinander grenzten. Es waren Platten von $22 \times 17 \times 2{,}2$ mm Kantenlänge. Sie wurden auf einer rotierenden Seidenfläche mit Chromoxyd und Alkohol einwandfrei hochglanz poliert (Gummihandschuhe).

---

[1]) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **61**, 1, 1921.
[2]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **32**, 103, 1925.

Die Lichtabsorption wurde in den farbigen Stücken mit einer lichtelektrischen Photometerzelle gemessen, und zwar zur Ausschaltung der Reflexionsverluste stets in Differenzmessung gegen die glasklaren Teile der Platte. Die Färbung war homogen genug, um dem Meßlichtbündel einen Querschnitt von 2 bis $3^1/_2$ mm² geben zu können. Das Meßlicht wurde von einem Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung geliefert.

Die Fig. 1 und 3 enthalten gestrichelt die auf diese Weise gemessenen Werte des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ für die blauen und für die violetten Stücke.

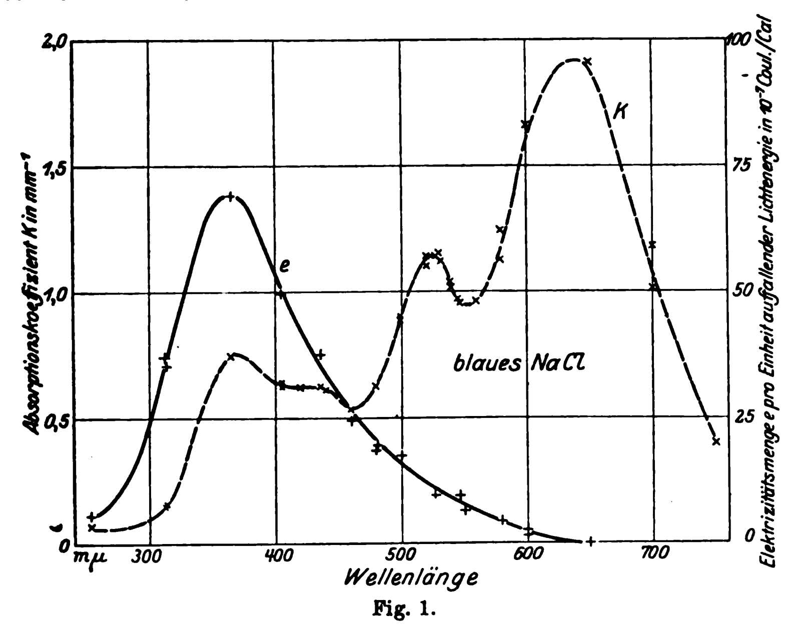


Fig. 1.

Nach Schluß der Absorptionsmessungen wurden die Kristallplatten in kistenförmige Stücke im Mittel von $2 \times 7 \times 1{,}5$ mm Kantenlänge zerschnitten und an einer Reihe blauer und violetter Stücke die lichtelektrischen Ströme längs des Spektrums gemessen. Die Elektroden bestanden aus einer Graphitschicht, die Spannung betrug 400 Volt. Lichtquelle und Monochromator waren die früher benutzten. Die Strommessung erfolgte mittels Aufladung eines Einfadenelektrometers in je 2,88 Sek.

Genau wie beim durch Röntgenlicht gelb verfärbten NaCl nehmen die Ströme auch hier bei aufeinander folgenden Beobachtungen ab. Es genügt aber, am Schluß jeder Einzelmessung die Elektroden kurz zu schließen

und etwa 1 Minute mit dem blauen Licht einer Bogenlampe zu bestrahlen, um unter sich völlig reproduzierbare Zahlen zu erhalten, die allerdings erheblich tiefer liegen als der Anfangswert. Um auch diesen zu reproduzieren, bleibt nur der schon von Röntgen benutzte Weg, außerdem zwischen den Einzelmessungen noch mehrstündige Dunkelpausen einzuschalten. Der sonst bei allen Untersuchungen über lichtelektrische Leitung bewährte Kunstgriff von Gudden und Pohl[1]), die Anfangsverhältnisse nach jeder Messung durch Bestrahlung mit langwelligem Licht wiederherzustellen, versagt hier bei dem kolloidal verfärbten NaCl.

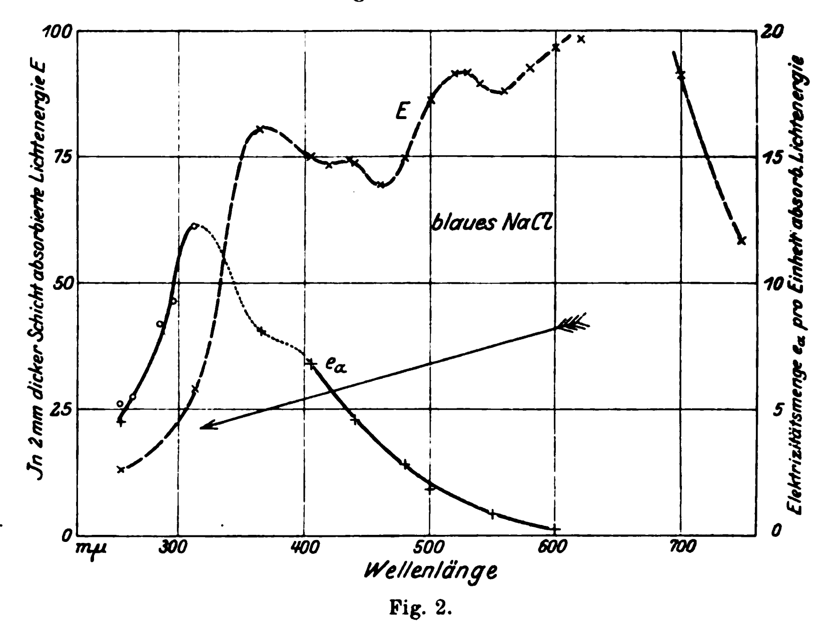


Fig. 2.

Das alles wird hier lediglich als experimenteller Befund beschrieben. § 4 wird auf einen Zusammenhang mit anderen bekannten Tatsachen hinweisen.

Die lichtelektrischen Ströme sind der auffallenden Lichtenergie proportional, in Übereinstimmung mit älteren Messungen Bingels[2]). Es war daher zulässig, den Quotienten aus Strom und Lichtintensitat zu bilden, um so die spektrale Empfindlichkeitsverteilung aufzunehmen. Das Ergebnis derartiger Meßreihen ist für blaue und violette Stücke getrennt mit ausgezogenen Kurven in den Fig. 1 und 3 eingetragen. — Soweit die Messungen.

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 123, 1920; **30**, 14, 1924.
[2]) J. Bingel, ZS. f. Phys. **21**, 229, 1924.

Nunmehr wurden aus den Messungen der Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ die Lichtmengen berechnet, die in den lichtelektrisch ausgemessenen Kristalldicken absorbiert[1]) worden waren. Diese Werte sind gestrichelt in den Fig. 2 und 4 eingezeichnet, also wieder getrennt für violette und für blaue Stücke. Dann sind die in Fig. 1 und 3 ausgezogen dargestellten Empfindlichkeitskurven für gleiche auffallende Lichtenergie durch Division mit der absorbierten Lichtenergie auf gleiche absorbierte Energie umgerechnet worden. So gelangte man zu den ausgezogenen Kurven e_a in Fig. 2 und 4.

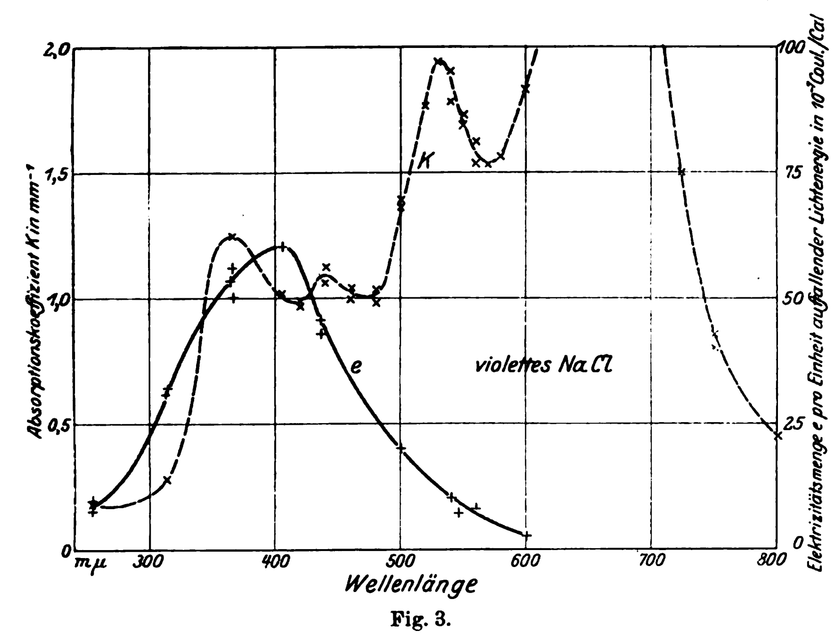


Fig. 3.

Es bleibt also auch auf absorbierte Energie bezogen eine ausgesprochene Selektivität erhalten, während ich im Falle des gelb verfärbten NaCl die in Fig. 2 und 4 als Pfeil eingezeichnete Gerade gefunden habe.

Im Gebiete kurzer Wellen sind in beiden Figuren mit ○ noch einige Messungen an einem anderen Kristalle eingetragen, die den Grad der individuellen Abweichungen erkennen lassen.

§ 4. Das eben genannte Ergebnis ist von erheblicher Wichtigkeit: Die Bewegung der lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen scheint bei

[1]) Zerstreuungsverluste waren zu vernachlässigen.

dem kolloidal verfärbten blauen NaCl die gleiche zu sein, wie bei dem durch Röntgenlicht gelb verfärbten NaCl sowie bei den lichtelektrisch leitenden Kristallen mit hohem Brechungsindex. Dagegen erfolgt die Lichtabsorption im blauen und violetten NaCl, dessen Färbung im Ultramikroskop auflösbar ist, offenbar in anderer Weise als in dem optisch leeren gelben Steinsalz [1]).

Vom Standpunkt quantenhafter Lichtabsorption aus läßt der am kolloidal verfärbten NaCl gemachte Befund nur eine Deutung zu: Es werden lediglich Bruchteile der absorbierten Lichtenergie, und war

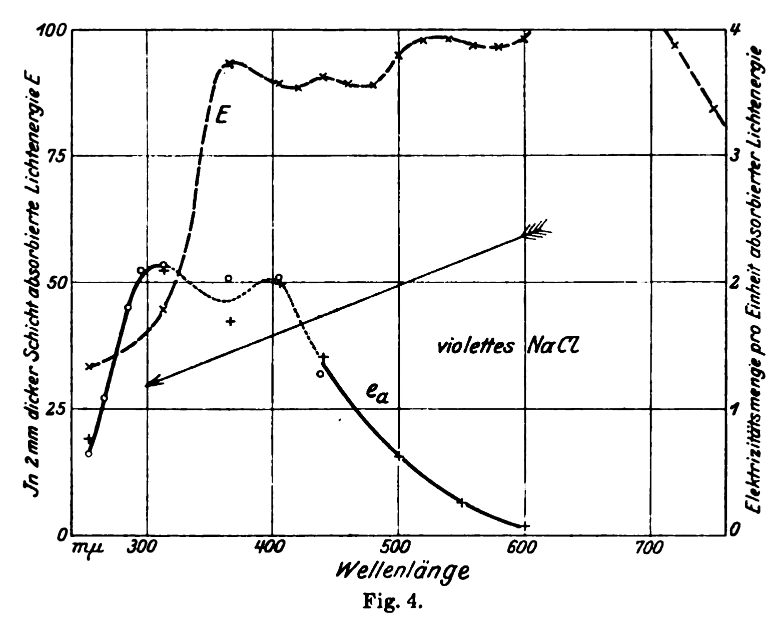


Fig. 4.

in den verschiedenen Spektralgebieten von verschiedener Größe, in Elektronenenergie umgesetzt, während der Rest anderweitig, vor allem in Wärme, verwandelt wird. — Es besteht hier eine sehr auffällige formale Übereinstimmung mit den Beobachtungen am selektiven Oberflächenphotoeffekt: seine spektrale Verteilung behält ebenfalls das ausgesprochene Maximum, wenn bei allen Wellenlängen alles auffallende Licht zur Absorption gebracht wird [Photozelle als schwarzer Körper [2])].

Von verschiedenen Möglichkeiten der Deutung scheint die von Gudden und Pohl vertretene Auffassung die nächstliegende: Gudden

[1]) Man sieht in ihm bei den üblichen Beleuchtungsintensitäten nicht einmal einen Tyndallkegel.

[2]) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 173, 1913.

und Pohl[1]) nehmen an, daß der zusammenhängenden Metallschicht, die das Licht nach den Gesetzen der Metalloptik absorbiert, feinste Metallpartikel, wahrscheinlich Atome, vorgelagert sind, die das Licht selektiv wie Gasatome absorbieren[2]). Letztere sollen die Elektronen des selektiven Photoeffektes an der Metalloberfläche liefern[3]). Genau so wie dieser selektive Oberflächenphotoeffekt auch erhalten bleibt, wenn die zusammenhängende Metallschicht in kolloidale Partikelchen aufgelöst[4]) wird, kann Gleiches für die Kolloidpartikelchen im natürlichen, bunten Steinsalz gelten: In beiden Fällen ist die gesamte, als absorbiert gemessene Energie gar nicht mit der lichtelektrisch wirksamen identisch. Gelänge es, die selektive Lichtabsorption in den vorgelagerten Atomen für sich allein zu messen, so erwarten Gudden und Pohl beim selektiven Oberflächenphotoeffekt und beim kolloidal verfärbten NaCl statt der spektralen Selektivität die auf den Wellenlängennullpunkt weisende Gerade der quantenhaften Lichtabsorption, wie sie beim gelb verfärbten NaCl erwiesen ist.

Die Übereinstimmung zwischen selektivem Oberflächenphotoeffekt und lichtelektrischer Wirkung in kolloidal verfärbtem blauen Steinsalz erstreckt sich noch weiter:

Die lichtelektrische Elektronenabspaltung bewirkt in den Kristallen mit hohem optischen Brechungsindex sowie in den durch Röntgenlicht usw. verfärbten Alkalihalogeniden eine Erweiterung des Absorptionsspektrums[5]) in Richtung längerer Wellen, die sich in gleicher Weise elektrisch wie optisch nachweisen läßt. Diese Erscheinung fehlt im blauen Steinsalz, wie man übrigens bereits Röntgens Beobachtungen entnehmen kann. Sie fehlt ebenso, wie mir Gudden und Pohl mündlich mitgeteilt haben, beim Oberflächenphotoeffekt. Sie ist bei beiden Beobachtungsverfahren des selektiven Photoeffekts (Vakuumzelle und Grenzschicht mit kolloidalen Teilchen) vergeblich gesucht worden. Somit zeigt sich auch hier eine enge Verwandtschaft der lichtelektrischen Vor-

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 245, 249, 1925.

[2]) Mit einer durch die Unterlage bzw. Umgebung verminderten Frequenz.

[3]) Falls die Metalloberfläche einen optisch vollkommenen Spiegel bildet, nehmen Gudden und Pohl eine Parallelrichtung der vorgelagerten oder adsorbierten Atome an, die den bekannten Einfluß des elektrischen Lichtvektors bedingen soll.

[4]) Zum Beispiel nach dem von Elster und Geitel (Phys. ZS. **11**, 257, 1910) angegebenen Verfahren oder den in § 1 genannten Grenzschichten.

[5]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924. Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925.

gänge im blauen NaCl mit dem Oberflächenphotoeffekt und eine Verschiedenheit gegenüber den bisher näher erforschten lichtelektrischen Leitern. Der Grund dieses Unterschiedes wird demnächst in anderem Zusammenhang behandelt werden.

§ 5. Die bisherigen Ergebnisse sprechen durchaus für die in § 1 vertretene Auffassung, daß die lichtelektrische Wirkung im blauen Steinsalz ein Oberflächenphotoeffekt an den kolloidalen färbenden Teilchen ist, und sich in entscheidenden Punkten von den Vorgängen im gelben Steinsalz unterscheidet. Zur weiteren Stützung dieser Auffassung schienen uns Versuche an additiv verfärbtem Steinsalz wertvoll. Dieses bietet nach Siedentopfs Untersuchungen die Möglichkeit, Na im Überschuß von außen in das Kristallgefüge hineinzubringen[1]). Anfänglich tritt dabei eine gelbe Färbung auf. Durch geeignete Wärmebehandlung läßt sich diese in Blau überführen, wobei sich das Na zu ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen zusammenballt. In diesem zweiten Zustand ist das optische Absorptionsspektrum von der gleichen Art wie im natürlichen blauen Steinsalz gleichen Farbtones. Es ist überflüssig, Messungen mitzuteilen. Überdies war auch bei ihm keine Änderung der Absorption durch „Erregung" festzustellen. Der Befund bestätigt nur die alte Auffassung, daß die ultramikroskopischen Teilchen im natürlich blau gefärbten Steinsalz wirklich aus Na bestehen.

Viel wichtiger scheinen uns die Befunde an den additiv mit Na-Dampf gelb gefärbten Kristallen. Sie verhalten sich, um das Hauptergebnis vorwegzunehmen, in einem entscheidenden Punkte optisch wie das mit Röntgenlicht gelb verfärbte NaCl. — Wir belegen das mit folgenden Versuchen:

Eine Siedentopfsche Präparatenröhre[2]) zur additiven Färbung von NaCl wurde vorschriftsgemäß 60 Minuten lang im elektrischen Ofen auf 680° erhitzt. Nach Beseitigung der oberflächlichen Kruste hatten die Kristalle einen bräunlich gelben Ton, wie er durch Bestrahlung von NaCl mit Röntgenlicht oder β-Strahlen nur bei sehr großen Dosen erreicht werden kann. Die optischen Messungen erfolgten wie in § 3 angegeben. Fig. 5 gibt ausgezogen das optische Absorptionsspektrum eines additiv bräunlichgelb verfärbten Stückes. Man erkennt das charakteristische selektive Absorptionsmaximum bei 0,47 mμ, allerdings auf einem

[1]) H. Siedentopf, Phys. ZS. 6, 855, 1905.

[2]) Für die freundliche Überlassung der Röhre sei Herrn Prof. Siedentopf, Jena, gedankt und desgleichen Herrn Prof. Giesel für ein von ihm additiv blau verfärbtes Stück NaCl.

kontinuierlichen Grunde, der offenbar zu größeren, schon ultramikroskopischen Partikeln gehört, wie sie vor allem in den Randpartien des Kristalles sitzen[1]). Gestrichelt enthält Fig. 5 das Absorptionsspektrum desselben Kristalles nach „Erregung", d. h. Vorbelichtung mit blauem, stark lichtelektrisch wirksamem Licht. Man sieht eine deutliche Abflachung des Maximums bei 0,47 mμ, gleichzeitig eine Absorptionszunahme bei langen Wellen. (Daraus folgt natürlich, daß die ausgezogene, zum „unerregten" Kristall gehörige Absorptionskurve oben nur dadurch gemessen werden konnte, daß zwischen je zwei Einzelmessungen eine intensive „langwellige" Bestrahlung eingeschaltet wurde, die die Erregung wieder rückgängig machte.) Es ist bemerkenswert, wie deutlich der Einfluß der Erregung zum Ausdruck kommt, obwohl die Absorption des untergelagerten kontinuierlichen Grundes durch die Belichtung nicht geändert wird.

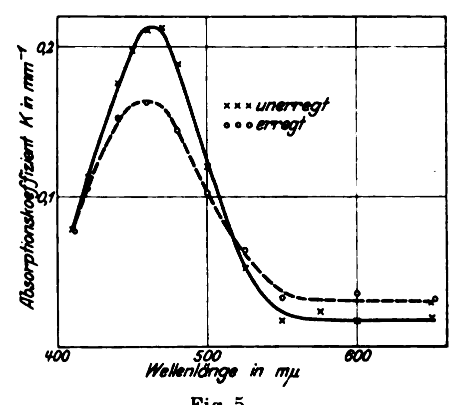


Fig. 5.

Angesichts dieser Befunde kann wohl nicht daran gezweifelt werden, daß die durch Röntgenlicht erzeugte Gelbfärbung mit der wesensgleich ist, die durch Hineindiffusion von Na-Dampf additiv hervorgerufen werden kann. In beiden Fällen haben wir es mit Na in feinster Verteilung zu tun. Es ist schon mehrfach[2]) die Vermutung geäußert worden, daß die Gelbfärbungen von einzelnen Na-Atomen herrühren können. Wir glauben, daß die im hiesigen Institut ermittelten quantitativen Einzelheiten des optischen und lichtelektrischen Verhaltens nunmehr experimentelle Grundlagen für diese Auffassung beigebracht haben.

§ 6. Zum Schluß noch ein Wort über die Lage der Maxima in den Fig. 2 und 4. Beim selektiven Oberflächenphotoeffekt hat man das Maximum für Na bei 340 mμ beobachtet. In dem durch ultramikroskopische Na-Teilchen gefärbten NaCl liegt das auf absorbierte Energie

---

[1]) Bei tief verfärbten Präparaten hebt sich auf diesem Grunde deutlich ein Maximum im roten Spektralgebiet ab. Es ist ohne Zweifel mit dem Hauptmaximum der gestrichelten Kurven in Fig. 1 und 3 identisch und zeigt, daß bereits ein Zusammenflocken von Na zu ultramikroskopischen Partikeln begonnen hat.

[2]) H. Siedentopf, l. c; K. Przibram, ZS. f. Phys. **20**, 196, 204, 1923.

bezogene Maximum in Fig. 2 bei 315 mμ. Wir glauben, daß es sich auch hier um eine Verschiebung unter dem Einfluß der umgebenden Moleküle handelt, wie sie für andere Fälle bekannt ist[1]). Im NaCl-Kristall der Fig. 4 tritt außer dem Maximum bei 315 mμ noch ein zweites bei 415 mμ auf, das möglichenfalls von beigemengtem KCl herrührt[2]). Der Oberflächenphotoeffekt des K liegt bei 440 mμ. — Diese Fragen werden hier nur angedeutet. Sie werden hier im Institut von anderer Seite bearbeitet. — Den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit sollen lediglich die in den Fig. 2, 4 und 5 niedergelegten experimentellen Tatsachen bilden[3]).

Göttingen, I. Phys. Inst. d. Universität, November 1925.

---

[1]) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 625, 1913; B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 249, 1925.

[2]) K war spektroskopisch in der Flamme nachweisbar, ist aber nicht die Ursache der Violettfärbung des Kristalles. Diese ist vielmehr durch das Überwiegen einer bestimmten Teilchengröße bedingt.

[3]) Die Untersuchung wurde mit Mitteln des Elektrophysik-Ausschusses der Notgemeinschaft durchgeführt.

Über den Mechanismus der Aufladung von Nebelteilchen.

Von **Paul Arendt** und **Hartmut Kallmann** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1925.)

Die Vorgänge bei der Aufladung von Nebelteilchen werden untersucht. Das benutzte Radienintervall lag zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ und $2,2 \cdot 10^{-4}$ cm. Die Aufladung solcher Teilchen in ionisierter Luft wurde berechnet, indem der aufladende Ionenstrom als Diffusionsvorgang angesehen wurde; dabei wurde die Dichteverteilung der Ionen als quasi stationär betrachtet. Die Versuche ergaben ein anfänglich sehr rasches Ansteigen der Ladung, dem eine immer langsamere Ladungszunahme folgte, die bald so gering wurde, daß auch bei mehrstündiger Beobachtung eine Ladungsänderung nicht zu bemerken war. Die Abhängigkeit der so definierten Grenzladung vom Radius der Teilchen erwies sich in Übereinstimmung mit der Berechnung als nahezu linear. Eine wenn auch nur geringe Abhängigkeit der Grenzladung von der Ionendichte war in Übereinstimmung mit der Berechnung zu bemerken. (Es entspricht einer verhundertfachten Ionendichte ungefähr eine Verdoppelung der Grenzladung.) Der Reflexionsfaktor ist von der Größenordnung Null. Bei genügend großer Grenzladung (bei sehr großer Ionendichte) treten plötzliche selbständige Entladungen auf.

In der letzten Zeit haben eine Reihe von Autoren sich mit dem Problem der Aufladung von Tröpfchen beschäftigt, die in ionisierter Luft suspensiert waren. Dabei wurden im allgemeinen nicht nur Aufladungen von sehr wenigen Elementarladungen untersucht, sondern vor allem wurden Betrachtungen über den Auflademechanismus angestellt, wenn die Tröpfchen eine Ladung von sehr vielen Elementarladungen aufnahmen. Hier sind vor allem Arbeiten von F. v. Hauer, W. Deutsch und H. Rohmann[1]) zu nennen. Einen genauen Einblick in den Mechanismus der Aufladung geben diese Arbeiten jedoch nicht. Sie untersuchen im wesentlichen die Vorgänge, die dem Verfahren der elektrischen Gasreinigung zu Grunde liegen. Bei diesem spielt nämlich die Größe der Aufladung der Staubteilchen eine große Rolle. Im folgenden versuchen wir, den Auflademechanismus klarzulegen und die von den Teilchen nach einer bestimmten Zeit angenommene Ladung in ihrer Abhängigkeit vom Teilchenradius und Ionendichte im Luftraum zu berechnen.

---

[1]) F. v. Hauer, Ann. d. Phys. **61**, 303, 1920; W. Deutsch, ebenda **68**, 335, 1922; H. Rohmann, ZS. f. Phys. **17**, 253, 1923.



Die Messung der entsprechenden Größen erlaubt, die Theorie auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die im folgenden gegebene Theorie ist im wesentlichen eine Erweiterung der Smoluchowskischen Theorie der Koagulation [1]). Dabei zeigt sich, daß man aus dem Vergleich der vorhandenen mit den experimentell gefundenen Werten auch noch einen Schluß auf die Absorption der Ionen an der Tröpfchenoberfläche ziehen kann.

Berechnung der Aufladung. Um den Mechanismus der Tröpfchenaufladung näher zu studieren, vergegenwärtigen wir uns zunächst kurz die angewandte Messungsmethode [2]). Das Tröpfchen schwebt in Luft von 1 Atm. Druck, in der eine bestimmte Dichte negativer oder positiver Ionen herrscht. Die Ladung des Teilchens wird dann bekanntlich experimentell dadurch bestimmt, daß das Teilchen in einem Kondensator durch ein an diesen Kondensator angelegtes elektrisches Feld nahezu schwebend gehalten wird.

Denken wir uns zunächst das Teilchen ungeladen plötzlich in den Ionenraum hineingebracht; es werden dann die Ionen infolge ihrer Wärmebewegung auf die Teilchenoberfläche auftreffen, wobei eine Anzahl von Ionen haften bleibt. Würde das Teilchen dabei nur eine so schwache Gesamtladung annehmen, daß die Rückwirkung dieser Ladung auf die in der Luft befindlichen Ionen nicht merkbar wäre, so würde allmählich die Ionenverteilung um das Teilchen herum stationär werden, und es würde schon sehr bald ein praktisch konstanter Strom auf das Teilchen fließen. Wir hätten in diesem Falle einen einfachen Diffusionsvorgang vor uns, der Strom wäre in bekannter Weise allein durch das Konzentrationsgefälle gegeben. Dabei wäre allerdings noch die Wirkung des in dem Kondensator herrschenden Feldes auf die Ionen zu berücksichtigen [3]). In Wirklichkeit aber wird das Teilchen infolge des dauernd auf seine Oberfläche treffenden Ionenstromes immer höher aufgeladen, und diese auf dem Teilchen haftengebliebenen Ionen werden auf die übrigen Ionen eine mit der Zeit immer stärker werdende abstoßende Wirkung ausüben und den Strom auf das Teilchen verringern. Bei einer Berechnung des auf das Teilchen auftreffenden Stromes ist also außer der auf die Ionen wirkenden Diffusionskraft die von den Ionen des Teilchens selbst ausgehende entgegengesetzt wirkende elektrische Kraft zu berücksichtigen.

---

[1]) Vgl. auch Townsend, Die Ionisation der Gase.

[2]) Die von Ehrenhaft und Millikan ausgebildete Methode der ultramikroskopischen Beobachtung in einem Kondensator.

[3]) Diese Wirkung des äußeren Feldes soll in einer späteren Mitteilung untersucht werden.

Ist zu jedem Zeitpunkt die Dichteverteilung der Ionen in der Umgebung des Teilchens bekannt, so läßt sich aus dieser der an der Oberfläche des Teilchens auftretende Ionenstrom berechnen:

$$i = \left[B E_a f_a - D\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_a\right] do,$$

D = Diffusionskonstante, B = Beweglichkeit der Ionen, f = die Ionendichte und E die elektrische Feldstärke. Der Index a bedeutet dabei, daß die entsprechenden Werte an der Oberfläche des Teilchens zu nehmen sind. x ist die Normale auf das Oberflächenelement do. Unsere Aufgabe besteht also zunächst darin, die örtliche Dichteverteilung als Funktion der Zeit zu berechnen, wobei die im betrachteten Raume herrschenden elektrischen Felder zu berücksichtigen sind. Die Veränderung der Ionendichte ist durch die allgemeine Diffusionsgleichung geregelt

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div}(B f \operatorname{grad} \varphi) + D \operatorname{grad} f), \tag{1}$$

in der φ das Potential der elektrischen Kräfte bedeutet. Wir haben also jetzt eine Lösung obiger Gleichung zu suchen. Damit diese nun unserem Problem angepaßt ist, muß sie gewissen Grenzbedingungen genügen. Die eine Bedingung ist diejenige, die die gesamte Dichteverteilung zur Zeit $t = 0$ angibt, nämlich f überall konstant. Die weitere Bedingung gibt an, wie der auf das Teilchen auftreffende Ionenstrom von der Dichte an der Teilchenoberfläche abhängt[1]) und wie groß die Ionendichte in unendlicher Entfernung ist. Allgemein hätten wir also jetzt eine Lösung der Gleichung (1), die unsere Grenzbedingungen befriedigt, zu suchen, und aus dieser würde sich dann der Strom auf das Teilchen ergeben. Zur Lösung unseres Problems führen wir nun folgende wesentliche Vereinfachungen ein:

1. Das im ersten Gliede auf der linken Seite der Gleichung (1) enthaltene Potential φ enthält außer der von dem Teilchen ausgehenden Kraftwirkung auch noch die Wirkung des Kondensatorfeldes auf die Ionen. Im folgenden vernachlässigen wir die letztere Kraft und rechnen mit einer Ionenverteilung, die dem Felde Null im Kondensator entsprechen würde. Dabei wird die Ionenverteilung im Kondensator so definiert, daß in unendlicher Entfernung von dem Teilchen eine konstante Ionendichte f_∞ vorliegen soll.

[1]) Eine solche Grenzbedingung muß anzeigen, in welchem Maße die auf die Teilchenoberfläche beförderten Ionen von dieser aufgenommen werden.



2. Bei Betrachtung der Grenzbedingungen an der Teilchenoberfläche führen wir eine weitere Vereinfachung ein. Diese Grenzbedingung muß angeben, wie schnell die Ionen von der Oberfläche des Teilchens abgesaugt werden. An irgend einer Stelle des Raumes ist der Strom durch das Flächenelement $d\,o$ durch folgenden Ausdruck gegeben

$$\left(B E f - D \frac{\partial f}{\partial x}\right) d\,o. \tag{2}$$

Dieser Ausdruck stellt aber den Strom strenggenommen nur in unendlicher Entfernung von allen Begrenzungsflächen dar. Nähert man sich einer Grenzfläche, die einen Teil der Ionen festhält, auf eine Entfernung von der Größenordnung der freien Weglänge λ, so wird der Ausdruck für den Strom allmählich ein anderer werden. Die einfache Diffusionsgleichung versagt an solcher Stelle. Herrschte in der Nähe dieser Grenzfläche eine räumlich konstante Ionendichte, so würde die Zahl der im stationären Zustand auf $d\,o$ treffenden Ionen pro Zeiteinheit sein

$$i = c f d\,o\,[1]), \tag{3}$$

wobei c eine Konstante ist, die noch davon abhängt, ob irgendwelche Felder auf die Ionen wirken oder nicht. In dem Falle, daß kein Feld wirkt, ergibt sich ihr Wert aus der kinetischen Gastheorie zu

$$c = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{3\,k\,T}{m}}, \tag{3'}$$

m ist die Ionenmasse. Würde nun der Bruchteil x aller auftreffenden Ionen festgehalten, so ist der Strom, der auf die Flächeneinheit des Teilchens trifft,

$$i = x c f d\,o.$$

Ist die Dichte f nicht räumlich konstant, so ändert sich dieser Ausdruck entsprechend. Diesen ziemlich komplizierten Verhältnissen an der Grenze wollen wir nun durch die vereinfachende Annahme Rechnung tragen, daß der Strom im Raume bis zur Grenzfläche, oder besser bis zu einem Abstand λ von der Grenze (λ = der freien Weglänge der Ionen im Gase) durch Gleichung (2) gegeben wird. An der Oberfläche selbst berechnen wir aber den Strom nach Gleichung (3).

Da die beiden Ausdrücke einander gleich sein müssen, so lautet die Grenzbedingung, wenn gleich über die Oberfläche integriert wird,

$$i_0 = \int\left[B E_{a+\lambda} f_{a+\lambda} - D\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{a+\lambda}\right] d\,o = \int x c f_a\, d\,o, \tag{4}$$

[1]) Für den nicht stationären Zustand, den wir hier zunächst betrachten, würde ein anderer Ausdruck zu setzen sein. In unserem Falle kann man aber mit genügender Genauigkeit Gleichung (3) verwenden.



a ist der Teilchenradius. Diese Grenzbedingung entspricht den Grenzbedingungen der Theorie der Wärmeleitung.

Zu den Werten c ist noch folgendes zu bemerken. In dem von uns betrachteten Falle herrscht an der Oberfläche das Feld, welches von der Ionenladung des Teilchens herrührt. Dieses sucht die Ionen zu hemmen. Ferner ist in der Nähe der Oberfläche die anziehende Wirkung der Bildkraft zu berücksichtigen. Die Durchrechnung zeigt, daß im Abstand der freien Weglänge bei den von uns in Betracht gezogenen Teilchenladungen im allgemeinen das Teilchenfeld überwiegt, also eine abstoßende Kraft vorherrscht. Im Abstand $\lambda/2$ hingegen überwiegt schon die Bildkraftwirkung. Wir haben daher im folgenden in gröbster Annäherung den Faktor c so berechnet, als ob kein Feld an der Oberfläche herrschte, also den oben angegebenen Wert benutzt. Wir haben nun Gleichung (1) unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen Gl. (4) zu integrieren. Es ist dabei zu beachten, daß in Gl. (1) φ noch von der Teilchenladung n abhängt und in Gl. (4) ist i_0 selbst eine noch zu bestimmende Funktion der Ladung. Und zwar berechnet sich n folgendermaßen: Ist i_0 der Gesamtstrom auf das Teilchen, so ist unter Berücksichtigung von (4)

$$i_0 = e\frac{dn}{dt} = \int x c f_a \, do = \ldots \tag{5}$$

Wir haben also nunmehr eine solche Lösung von (2) anzugeben, die auch den Bedingungen (4) und (5) genügt. Eine solche ließe sich in der Tat durch ein Näherungsverfahren finden. Man gelangt aber auf diese Weise zu ziemlich komplizierten Gleichungen. Wir wollen daher ein Verfahren anwenden, welches trotz seiner Unvollkommenheit dennoch gestattet, alle wichtigen Erscheinungen des Mechanismus der Aufladung zu bestimmen. Ist nämlich die Ladung des Teilchens schon so groß geworden, daß der Ionenstrom auf das Teilchen genügend herabgesunken ist, d. h. daß die Teilchenladung sich nur sehr langsam ändert, so wird man annehmen können, daß die Ionenverteilung um das Teilchen herum schon nahezu die des stationären Zustandes ist. Wir berechnen daher den zu einer bestimmten Teilchenladung gehörenden Ionenstrom aus der stationären Ionenverteilung, d. h. wir streichen in Gleichung (1) das Glied auf der linken Seite, das den Differentialquotienten nach der Zeit enthält[1]). Es ist

[1]) Um die für die elektrische Gasreinigung wichtigen Vorgänge zu untersuchen, müßte man eine Lösung der Gleichung (1) suchen unter Berücksichtigung des Gliedes $\frac{\partial f}{\partial t}$, denn für diese sind die nicht stationären Vorgänge gleich bei



klar, daß wir auf diese Weise einen Verlauf der Aufladung nur für relativ hohe n-Werte bestimmen können. Ist aber zu irgend einer Zeit die Ladung des Teilchens bekannt (natürlich muß die Teilchenladung schon genügend groß sein), so kann man das weitere Anwachsen der Ladung, wenigstens in Annäherung auf diese Weise bestimmen. (Man kann sagen, daß wir den Auflademechanismus als quasi stationär ansehen.)

Wir wollen unsere Rechnungsweise noch einmal kurz zusammenfassen. Wir bestimmen ans der stationären Diffusionsgleichung die Dichteverteilung f. Diese enthält noch zwei willkürliche Konstante. Die eine bestimmt sich aus der bekannten Dichte im Unendlichen. Die andere läßt sich mit Hilfe des ersten Teiles der Gleichung (4) durch den Strom i_0 ausdrücken. Man erhält so f als Funktion des noch unbekannten Stromes i_0. Setzt man nun diesen Ausdruck für f in den letzten Teil der Gleichung (4) ein (wobei $r = a$ zu setzen ist, λ lassen wir der Einfachheit halber fort, da es keine merkliche Änderung der Resultate liefert), so ergibt dies eine Gleichung für i_0, aus der sich also i_0 als Funktion der noch vorkommenden Größen n, f_∞ und a berechnet. Wir haben nun statt der Gleichung (1) eine Lösung der folgenden Gleichung zu suchen

$$D\Delta f + B(\operatorname{grad} f \,.\, \operatorname{grad} \varphi) = 0. \tag{6}$$

wobei zu berücksichtigen ist, daß f und φ nur noch von r (dem Abstand vom Teilchenmittelpunkt) und n abhängen und $\Delta\varphi = 0$ ist. φ ist im allgemeinen gleich ne/r. Berücksichtigt man noch die Bildkraft und bedenkt, daß diese nur in nächster Nähe der Oberfläche gegenüber der Wirkung von ne/r merklich wird, so erkennt man, daß zu ihrer Berechnung die kugelförmige Oberfläche als Ebene angesehen werden darf. Es wird $\varphi = \frac{ne}{r} - \frac{e}{(r-a)} \frac{\varepsilon - 1}{(\varepsilon + 1)}$, wobei ε die Dilektrizitätskonstante des Teilchens und e das Elementarquantum ist. Aus (6) ergibt sich dann die Verteilungsdichte der Ionen in der weiteren Umgebung des Teilchens zu

$$f = C e^{-\frac{\varphi e}{kT}} + e^{-\frac{\varphi e}{kT}} \int \frac{i_0 e^{\frac{\varphi e}{kT}}}{4\pi r^2 B \,.\, kT} dr,$$

wobei von der bekannten Beziehung $B/D = e/kT$ Gebrauch gemacht wurde.

Beginn der Aufladung maßgebend, wenn das Teilchen gerade in die Ionenatmosphäre eingetreten ist. Allerdings muß dann auch das in φ enthaltene äußere Feld berücksichtigt werden.



Dabei ist i_0 der auf das Teilchen von der Ladung n im stationären Zustand fließende Gesamtstrom. Aus Gleichung (4) folgt

$$i_0 = e\frac{dn}{dt} = 4\pi a x c f_a$$

$$= 4\pi a^2 x c\left(C e^{-\frac{\varphi_a e}{kT}} + e^{-\frac{\varphi_a e}{kT}}\left\{\int \frac{e i_0 e^{\frac{\varphi e}{kT}}}{4\pi r^2 B k T}\,dr\right\}_a\right) \tag{7}$$

und so erhalten wir dann die gewünschten Beziehungen zwischen Strom und Teilchenladung. Die Integration der Gleichung (7) nach der Zeit ergibt dann die zeitliche Abhängigkeit für n. Setzt man für φ den oben angegebenen Wert ein, so läßt sich das Integral bequem auswerten. Man erhält so den vollständigen Einfluß der Bildkraft mitberücksichtigt; diese zu berücksichtigen hat aber nur dann Sinn, wenn im Abstand der freien Weglänge von dem Tröpfchen die Bildkraft schon merklich ist. (Das ist bei hohen Gasdrucken der Fall.) Denn nur bis zu diesem Abstand sind ja Gleichung (1) und (2) richtig. Für unsere Näherung sehen wir von dieser Wirkung zunächst ab. Man erhält als Beziehung zwischen i_0 und n in genügender Näherung die Gleichung (8), wenn man noch die Integrationskonstante C durch die Dichte im Unendliche ausdrückt:

$$e\frac{dn}{dt}\left(1 + \frac{x c\, 4\pi a^2}{4\pi n B e}\right) = 4\pi a^2 x c f_\infty e^{-\frac{n e^2}{a k T}}. \tag{8}$$

Natürlich ist, wie schon vorher betont, durch diesen Ausdruck der zeitliche Verlauf von n nur in einem gewissen Teilgebiet der Aufladungskurve einigermaßen richtig wiedergegeben.

Zum Vergleich der so erhaltenen Ergebnisse mit den experimentell gefundenen Werten berechnen wir aus der Gleichung (8) die zu einem bestimmten n-Wert gehörende Aufladungsgeschwindigkeit. wobei $x = 1$ gesetzt wurde und für c der Wert (3') gesetzt wurde. Die experimentelle Aufladegeschwindigkeit ergibt sich aus der Neigung der experimentellen Aufladekurve. Gleichung (8) zeigt nun, daß mit wachsender Teilchenladung die Aufladegeschwindigkeit außerordentlich rasch abnimmt. Wird immer nur einige Stunden beobachtet, so wird man zu einem scheinbaren Grenzwert der Ladung kommen, der allein dadurch bedingt ist, daß die Aufladegeschwindigkeit so gering geworden ist, daß ein weiteres Anwachsen nur bei außerordentlicher Verlängerung der Beobachtungsdauer festgestellt werden könnte. Diese scheinbare Grenzladung wird bei uns dadurch bestimmt, daß der Aufladestrom bis auf einen Wert von etwa fünf Elementarladungen in der Stunde abnimmt. Man könnte natürlich

mit demselben Rechte die zu dem Strom zwei Elementarladungen in der Stunde gehörige Teilchenladung n als die von uns gemessene Grenzladung ansehen. Es würde sich aber die so erhaltene Grenzladung von der ersteren nur sehr wenig unterscheiden.

Wir untersuchen nun weiter, wie die so erhaltenen Grenzladungen vom Radius und von der Ionendichte im Kondensator abhängen. Die aus Formel (8) gefundenen Abhängigkeiten sind in Fig. 1 [1]) wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Grenzladungen nahezu linear mit dem Teilchenradius ansteigen, und es zeigt sich ferner, daß die Grenzladung mit der Ionendichte nur sehr langsam wächst. In dem von uns betrachteten Bereich wächst die Grenzladung etwa um das Doppelte, wenn die Ionendichte um den 100fachen Wert ansteigt. Die hier erhaltenen Ergebnisse sind unter der Annahme gewonnen worden, daß man von der Berücksichtigung der Bildkraft gegenüber dem von der Teilchenladung herrührenden Felde absehen kann. Es wäre ein leichtes, an Hand der Formeln auch die Bildkraft zu berücksichtigen. Ferner ließe sich auch der Einfluß des Gasdruckes, d. h. der der freien Weglänge, auf die Aufladung ohne weiteres bestimmen, jedoch ist von solchen Folgerungen hier abgesehen worden, weil diesbezüglich noch keine Messungen vorliegen. Schließlich ist noch auf folgenden Punkt hinzuweisen.

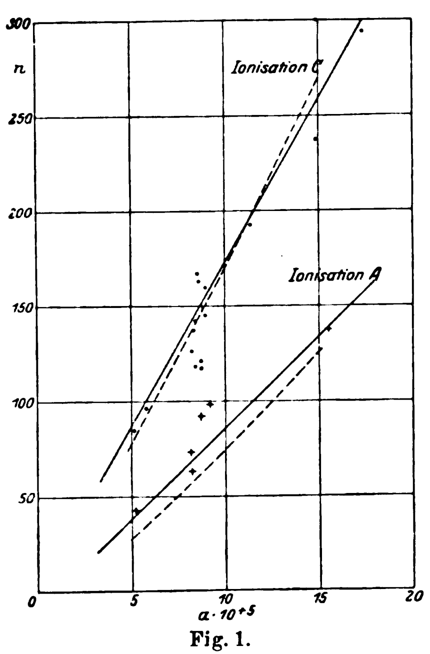


Fig. 1.

– – – stellen die berechneten Werte dar.
——— stellen die mittleren gemessenen Werte dar.

Der Vergleich der experimentell gewonnenen Grenzladungen mit den nach Formel (8) berechneten gestattet, den eingeführten Reflexionsfaktor $1 - x$ zu bestimmen. Denn dieser ist die einzige Größe, die in der endgültigen Formel noch als unbekannt eingeht.

[1]) Siehe die gestrichelten Kurven. Die Ionisation C ist etwa 100mal größer als die Ionisation A; genauere Werte siehe Tabelle 1.

Auf den Vergleich der so erhaltenen Ergebnisse mit den experimentell gefundenen Werten kommen wir unten zurück.

Die Beobachtungsmethode. Zur Bestimmung der Größe und Ladung der zu untersuchenden Teilchen[1]) wurde die vornehmlich von

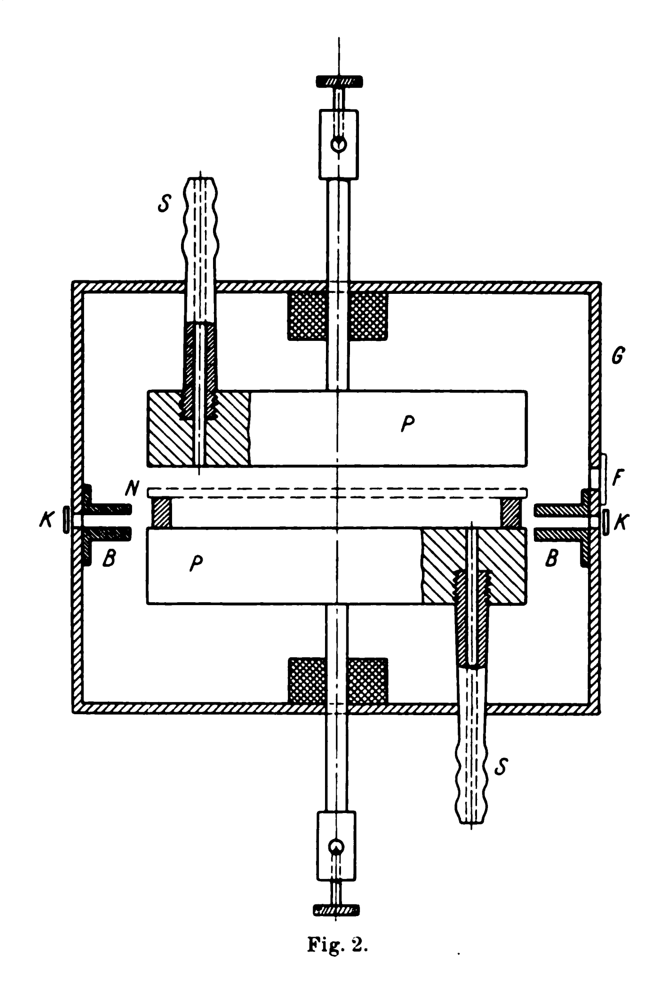


Fig. 2.

Ehrenhaft und Millikan ausgebildete Methode der ultramikroskopischen Beobachtung im Felde eines kleinen Kondensators verwandt. Nach einigen Vorversuchen wurde für das Untersuchungsgefäß folgende Konstruktion gewählt (siehe auch Fig. 2). In einem Messinggehäuse G

[1]) Verwendet wurde zerstäubtes Paraffinöl.

wurden in 0,8 cm Abstand zwei Metallplatten *P* befestigt und vom Gehäuse mit Bernstein isoliert. Die untere Platte trug auf vier Bernsteinfüßen ein Drahtnetz *N*. In Höhe der unteren Platte befand sich an zwei gegenüberliegenden Seiten je ein Schlitz in der Wand des Gehäuses, der mit Aluminiumfolie verschlossen und vor dem je ein Kupferstreifen *K* mit einem Poloniumniederschlag befestigt war. Diese Schlitze in Verbindung mit den Blenden *B* ließen die von *K* ausgehenden α-Strahlen nicht höher als bis in die untere Hälfte des Raumes zwischen Netz und unterer Platte und gestatteten doch nahezu die ganze Grundflächs mit α-Strahlen zu bestreichen. Zur Beleuchtung und Beobachtung des Raumes oberhalb des Netzes dienten zwei mit Glas verschlossene Fenster *F*, die sich an den vorderen und an der rechten Seite des Gehäuses befanden. Zwischen unterer Platte und Netz lagen stets 12 Volt, zwischen oberer Platte und Netz war die Spannung durch ein Potentiometer zwischen 0 und 220 Volt veränderlich. Waren die Felder in beiden Kondensatorräumen gleichgerichtet, so wurden von den unten durch die α-Strahlen erzeugten Ionen nur diejenigen eines Vorzeichens nach oben befördert. Durch Feldumkehr im unteren Raume konnte das Eintreten der Ionen in den oberen Raum, in dem die Tröpfchen beobachtet wurden, jederzeit unterbunden werden. Zur Sicherheit unternommene elektrometrische Messungen sowie Ladungsmessungen bestätigen dies[1]).

Eine Messung gestaltete sich nun folgendermaßen: In den Kondensator, an dessen beiden Räumen ein Feld gleicher Richtung lag, wurde Nebel geblasen und der Raum mit Hähnen abgeschlossen. Da durch das Nebeleinblasen positive wie negative Ionen durch den ganzen Raum gewirbelt waren, zeigten sich im Gesichtsfeld zunächst nach oben wie nach unten wandernde Tröpfchen. Bald aber verschwanden die fallenden, und alle Tröpfchen stiegen infolge der gleichnamigen Ionisation empor. In bekannter Weise wurde die Größe eines ausgewählten Teilchens durch Messung seiner Geschwindigkeit beim freien Falle bestimmt. Dann wurde bei dauernd angelegtem Felde das Teilchen aufgeladen und in möglichst kurzen Zwischenräumen seine Ladung durch Messen seiner Steiggeschwindigkeit bestimmt.

Um die so erhaltenen Ergebnisse mit Gleichung (8) vergleichen zu können, war noch eine Bestimmung der Ionendichte[2]) notwendig. Sie er-

---

[1]) Nähere Angaben siehe Paul Arendt, Berl. Diss., 1924.
[2]) Einzelheiten der Messung siehe Diss. Arendt.



gab sich aus dem gemessenen, durch den Kondensator fließenden Strom mit Hilfe folgender Formel

$$f = \frac{J}{F B E},$$

J Gesamtstrom im Kondensator, F Fläche des Kondensators.

Die Abhängigkeit der Ionendichte von der im oberen Kondensatorraum herrschenden Feldstärke bei konstantem Felde unterhalb des Netzes gibt Fig. 3 an. Ferner wurde versucht, festzustellen, wie man das untere

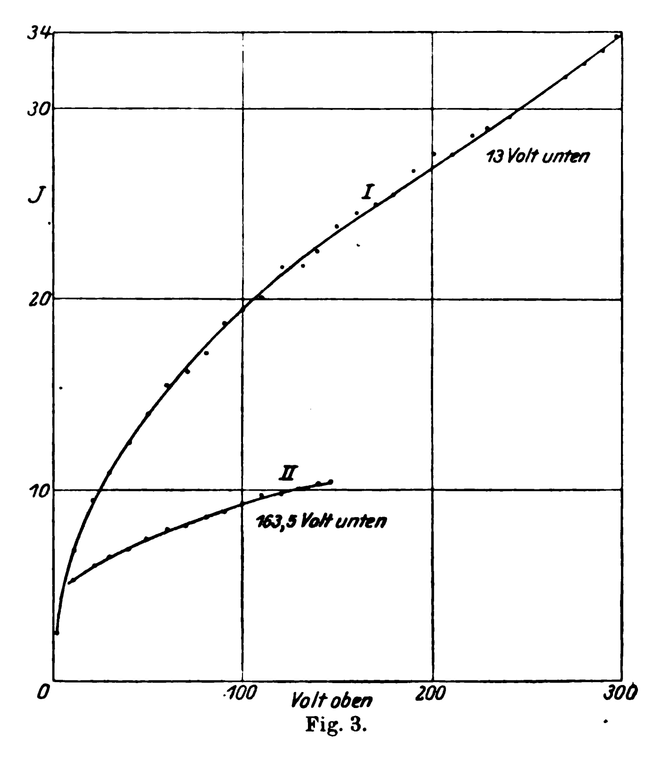


Fig. 3.

Feld wählen müßte, um im oberen Raume möglichst viel Ionen zu erhalten (siehe Fig. 4). Es ergab sich, daß die für den unteren Raum gewählte Spannung von 12 Volt den günstigsten Bedingungen sehr nahe lag. Da während des größten Teiles der Beobachtung eines Tröpfchens im oberen Kondensatorraum eine Spannung herrschte, die sich von der am Ende der Messung herrschenden Spannung nur unwesentlich unterschied, wurde in folgender Tabelle die einer mittleren Spannung entsprechende Ionendichte für verschiedene Poloniumpräparate aus den Messungen berechnet.

Nachdem nun die Ionisation bei den verschiedenen Präparaten und Feldstärken bekannt war, wurde in der oben beschriebenen Weise bei etwa 300 Tröpfchen[1]) in mehrstündiger Beobachtung das Anwachsen der Ladung mit der Zeit verfolgt. In Fig. 5 bis 10 sind einige der so erhaltenen Aufladungskurven[2]) wiedergegeben; ein Meßprotokoll ist in Tabelle 2 als Beispiel mitgeteilt.

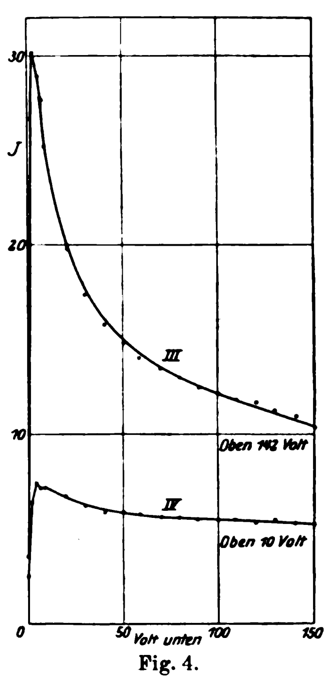


Fig. 4.

Tabelle 1.

Präparat	f_{α}/e
A	515
B	15000
C	67000

Die Versuchsergebnisse. Die folgende Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Messungen. In der Tabelle sind nur die erreichten Grenzladungen eingetragen; es wurde aber stets — in der Weise wie es nachstehende Tabelle 2 veranschaulicht — die Ladung des Teilchens während der ganzen Dauer der Aufladung gemessen.

Die in der Tabelle 3 notierte Grenzladung ist die größte Ladung, bis zu der das Teilchen sich jeweilig aufgeladen hatte.

Es wurde ferner untersucht, ob die Grenzladung vom Vorzeichen der Ladung abhängt. Ein wesentlicher Unterschied kann, wie folgende Tabelle zeigt, nicht bemerkt werden.

Da der Wert der Grenzladung nahezu unabhängig davon ist, ob der Versuch drei oder fünf Stunden gedauert hat, sind die aus Tabelle 3 ersichtlichen Schwankungen der Grenzladungen keinesfalls auf die mehr

[1]) Das benutzte Radienintervall lag zwischen 5 und $22 \cdot 10^{-5}$ cm.

[2]) (Siehe Fig. 5 bis 10). Von den auf einigen Kurven bemerkbaren plötzlichen Entladungen möge zunächst abgesehen werden. Auch ist zu bemerken, daß diese Entladungen nicht die Aufladungsgrenze bestimmen. Man sieht nämlich aus dem Verlauf der Aufladungskurven zwischen zwei Entladungen, daß in dem Gebiet, in dem man sich befand, die Aufladegeschwindigkeit schon bald nach einer Entladung wieder so gering war, daß ein merklicher Anstieg auch dann nicht stattgefunden haben würde, wenn die Entladung nicht eingetreten wäre.

oder weniger lange Dauer eines Versuchs zurückzuführen [1]). Auch beruhen diese Schwankungen nicht darauf, daß die Feldstärke senkrecht

Fig. 5. Teilchen Nr. 229. $a = 22{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation C.

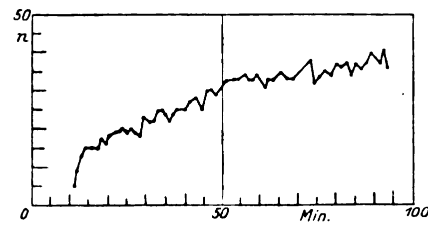


Fig. 6. Nr. 232. $a = 5{,}19 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation A.

zwischen den Platten möglicherweise veränderlich ist, wodurch die Ladungswerte gefälscht würden, denn die Ladung eines Teilchens blieb die

1) Eine Ausnahme bilden vielleicht die Teilchen von $15 \cdot 10^{-5}$ cm Radius und größere. Man sieht z. B. aus der Kurve von Teilchen Nr. 225 (siehe Fig. 5), daß bei diesem Teilchen am Ende der Beobachtung die Aufladegeschwindigkeit noch ein weiteres Anwachsen der Ladung mit zunehmender Versuchsdauer erwarten läßt.

Tabelle 2[1]).

Teilchen Nr. 201. $a = 8{,}60 \,.\, 10^{-5}$ cm. $p = 0{,}0275$ cm negativ geladen. Ionisation C. $t_0 = 3{,}25$ sec.

Min.	t_s	V	n	Min.	t_s	V	n
0—7		t_0 gemessen		83	1,74	8,20	152
11	2,20	7,25	148	85	1,80	8,20	150
	2,17	8,4	129	93	1,77	8,19	151
	2,05	8,15	138	98,5	1,78	8,20	150
16	3,70	8,05	101	103	1,67	8,20	156
	2,40	8,42	121		1,65	8,20	157
	2,24	8,42	126	104,5	1,86	8,19	146
21	2,20	8,42	127		1,69	8,18	155
	2,06	8,03	139	106	1,66	8,20	157
24	1,88	8,42	141	109	2,65	8,19	118
	1,98	8,43	136		2,18	8,20	132
26	1,96	8,44	137	111	2,31	8,20	127
	1,97	8,45	136		2,25	8,15	130
29	1,91	8,46	138	113,5	2,04	8,15	138
	2,14	8,47	129		2,33	8,16	128
31	2,10	8,48	131	114	2,10	8,17	135
32	2,20	8,48	127	128	1,78	8,14	151
33	2,24	8,50	125		1,78	8,15	151
39	2,14	8,49	129	129,5	1,78	8,17	150
47	2,10	8,44	131	138	1,80	8,15	149
56	2,10	8,18	135		1,77	8,16	151
	1,92	8,16	143	139,5	1,64	8,18	158
57	2,10	8,16	136		1,57	8,17	163
59	2,10	8,18	135		1,66	8,16	158
	1,94	8,20	142		1,61	8,14	161
60,5	2,08	8,20	136		1,67	8,14	157
62,5	1,97	8,20	140	144	1,68	8,15	156
63,5	1,94	8,20	142	146	1,58	8,14	163
65	1,94	8,20	142	147	1,64	8,14	159
68,5	1,86	8,20	145	159	1,58	8,15	163
79	1,72	8,20	153	160	1,70	8,15	155
	1,80	8,20	150		1,58	8,14	163
81,5	1,74	8,20	152	164	1,58	8,15	163
	1,94	8,20	142	168	1,58	8,15	163
83	1,80	8,20	150				

gleiche, ob man nahe der oberen Platte oder in der Nähe des Netzes beobachtete. Es fragt sich nun, inwieweit solche Schwankungen auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sind. Eine eingehende Untersuchung aller Fehlerquellen[2]) ergab, daß Ladungsschwankungen bis zu rund

[1]) Hier bedeutet p die Fallstrecke, t_0 die Zeit längs p beim freien Falle, t_s die Steigzeit, wenn am Kondensator die Spannung V lag. In der ersten Spalte ist die Versuchsdauer in Minuten angegeben, in der letzten steht die errechnete Zahl n der Elementarladungen auf dem Teilchen.

[2]) Siehe Dissertation Arendt. Es wird hier der Einfluß der t_0- und t_s-Fehler in Verbindung mit dem Fehler der Radiusangaben auf die Ladungswerte genauer angegeben.

Tabelle 3.

Nr.	Versuchsdauer Minuten	$a \cdot 10^5$ cm	n_{grenz}	Ionendichte	Vorzeichen der Ladung
232	95	5,19	41		
187	33	8,13	73		
189	122	8,23	63		
190	182	8,69	92	A	negativ
202	123	9,08	99		
188	107	15,55	138		
230	118	5,97	88	B	
231	112	8,18	89		
235	189	5,19	62		
234	215	5,31	69	< C	
236	150	5,52	75		
233	92	7,87	139		
228	77	5,19	85		
227	87	5,82	97		
221	44	8,13	126		
223	116	8,31	137		
193	131	8,36	141		
222	62	8,41	118		
192	54	8,53	166		negativ
218	48	8,62	117		
201	169	8,60	163		
191	91	8,66	121	C	
219	79	8,92	145		
217	121	8,93	160		
199	102	11,33	193		
224	69	14,83	236		
225	180	14,9	299		
226	221	16,42	295		
198	109	19,31	292		
229	205	22,51	299		
214	55	8,16	134		
209	86	8,62	146		
207	67	8,67	110		
212	164	8,80	147	C	positiv
210	119	8,81	115		
205	59	8,86	113		

(± 7,6 Proz.) durch Beobachtungsfehler verursacht werden können. Hierdurch wird also ein großer Teil der in Tabelle 3 bemerkten Schwankungen verständlich. Die auftretenden noch größeren Schwankungen sind offenbar auf eine andere Fehlerquelle zurückzuführen, und zwar ist eine solche noch in der Bestimmung der Ionendichte zu suchen.

Dieser durch die Verschiedenheit der Ionisation noch zu erklärende Unterschied der Grenzladungen beträgt rund 15 Proz. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß diese restlichen Ladungsschwankungen nur durch eine erhebliche Veränderung der Ionendichte verursacht sein

können. Dies erkennt man unmittelbar aus dem Vergleich der Grenzladung bei einer Ionendichte A mit der nur ungefähr doppelt so großen Grenzladung bei einer mehr als 100mal stärkeren Ionendichte (siehe Fig. 1).

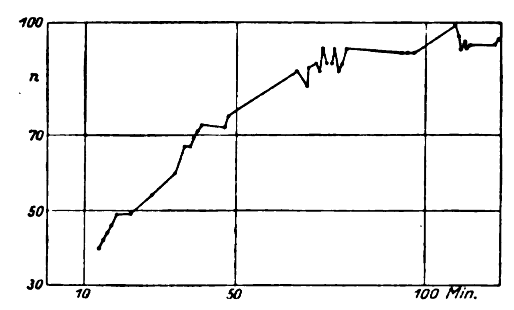


Fig. 7. Nr. 202. $a = 9{,}08 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation A.

Zu einer Ladungsverschiedenheit von 15 Proz. gehört eine Ionisationsschwankung um etwa das Zweifache. Um diesen störenden Einfluß der Ionisationsschwankungen zu verhindern, wäre es nötig, stets an derselben Stelle des Kondensators zu beobachten. Nun zeigten aber fast alle der beobachteten Teilchen das Bestreben nach einer oder der anderen Richtung in der Horizontalen zu wandern. Dies ist unmittelbar eine Folge der inhomogenen Ionisation, welche kleine Luftwirbel dadurch entstehen läßt, daß in der Mitte des Beobachtungsraumes bedeutend mehr Luftionen nach oben befördert werden als am Rande (elektrischer Wind).

Tabelle 4.

Negativ		Positiv	
$a \cdot 10^5$ cm	n_{grenz}	n_{grenz}	$a \cdot 10^5$ cm
8,13	126	134	8,16
8,31	137	—	—
8,36	141	—	—
8,41	118	—	—
8,53	166	—	—
8,62	163	146	8,62
8,62	117	110	8,67
8,66	121	147	8,80
8,92	145	115	8,81
8,93	160	113	8,86

Solche Messungen an nahezu d e r s e l b e n Stelle im Kondensator wurden ebenfalls ausgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle mitgeteilt:

Tabelle 5.

Nr.	Versuchsdauer Minuten	Ladung n_{grenz}	Radius $a \cdot 10^5$ cm
242	32	337	20,26
248	46	265	17,96
245	96	280	17,79
243	44	169	12,7
249	32	114	7,62
246	102	127	7,59
244	115	130	7,33
247	141	93	5,30

Bei den Teilchen Nr. 244, 246, 249, deren Größenunterschiede nicht mehr als die Genauigkeit der Radiusbestimmung [1]) betragen, ist die maximale Abweichung der Ladungswerte 12 Proz., bei Nr. 245 und 248 sogar nur 5 Proz. Diese Verschiedenheit ist durchaus nicht größer als die Unsicherheit der Ladungswerte infolge der Beobachtungsfehler.

Es wurde nun versucht, die Abhängigkeit der Grenzladung von der Größe der Tröpfchen festzustellen. Trotz der eben besprochenen Schwankungen ist es möglich, ein ungefähres Bild dieser Gesetzmäßigkeit zu entwerfen. Die Ergebnisse dieser Messungen, die auch in Tabelle 3 enthalten sind, sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die Abszissen sind die Teilchenradien a, die Ordinaten die Grenzladungen n; die untere Kurve ist bei der Ionisation des Präparats A, die obere bei der 100 mal stärkeren Ionisation des Präparats C aufgenommen. Die eingetragenen Punkte bzw. Kreuze entsprechen den beobachteten Grenzladungen.

Will man diese experimentell bestimmten Grenzladungen mit den berechneten Werten vergleichen, so müßte man aus den beobachteten Kurven die $\frac{dn}{dt}$-Werte bestimmen. Diese Werte betragen etwa fünf bis zehn Elementarladungen in der Stunde. Eine genauere Bestimmung ist nur sehr schwer möglich, da man noch berücksichtigen müßte, daß diese experimentellen Kurven infolge des wechselnden Kondensatorfeldes bei dauernd wechselnder Ionisation aufgenommen sind. Diese Unsicherheit fällt aber um so weniger ins Gewicht, als die Abhängigkeit der errechneten Grenzladung von dem $\frac{dn}{dt}$-Werte nicht beträchtlich ist. Es muß aber betont werden, daß aus diesem Grunde die Zahlenwerte der errechneten und gemessenen Grenzladung nur ungefähr miteinander übereinstimmen

1) Die Radiusangaben sind im Mittel mit einem Fehler von $\pm$ 7,1 Proz. behaftet.

können. Nun haben wir, wie schon erwähnt, für den Wert $\frac{dn}{dt} = 5$ Elementarladungen in der Stunde die Grenzladungen bei den Ionisationen A und C berechnet und in Fig. 1 eingetragen (siehe die gestrichelten Kurven). Die ausgezogenen Kurven entsprechen den experimentell gefundenen Werten.

Unter Berücksichtigung der oben besprochenen möglichen Verschiedenheiten der Grenzladung findet man in der Tat die errechnete Radius- und Dichteabhängigkeit von den Versuchen bestätigt. Es kann demnach wohl kein Zweifel bestehen, daß der Mechanismus der Aufladung tatsächlich der zu Anfang beschriebene ist. Wir wollen noch hervorheben, daß die zahlenmäßige Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Grenzladung dadurch erzielt wurde, daß die Annahme gemacht wurde, daß alle auf das Teilchen auftreffenden Ionen an der Oberfläche haften bleiben. Aus der Tatsache, daß nicht nur die Radius- und Ionendichteabhängigkeit von der Theorie richtig wiedergegeben wird, sondern daß auch die absoluten Werte der Aufladung einigermaßen richtig wiedergegeben worden sind, ist zu schließen, daß der Reflexionsfaktor $(1 - x)$ von der Größenordnung Null ist. Diese Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wurde ferner nur dadurch herbeigeführt, daß man als Elementarladung für e den Wert $4{,}774 \,.\, 10^{-10}$ annahm. Solange nun in Formel (8) nur das Produkt ne auftreten würde, würde das Ergebnis offensichtlich von dem Werte von e unabhängig sein. Es würde bei einer kleineren Elementarladung nur ein größerer n-Wert resultieren. Die Gesamtladung bliebe aber dieselbe. In Formel (8) kommt aber im Exponenten das Glied ne^2 vor. Würde man daher für e den halben Wert einsetzen, so käme eine außerordentlich viel größere Aufladung zustande. Man könnte dann wieder zu den richtigen Werten gelangen, wenn man für den Reflexionsfaktor einen sehr großen Wert annähme, d. h. es müßten dann nahezu alle Ionen reflektiert werden.

Anhang.

Das Auftreten selbständiger Entladungen[1]. Schon oben hatten wir erwähnt, daß bei einem Teile der aufgenommenen Aufladungskurven plötzliche Entladungssprünge auftreten (siehe auch die Kurven Fig. 8 bis 10). Solche Entladungen hat zuerst R. Ladenburg[2] beob-

[1] Siehe auch Dissertation P. Arendt.

[2] R. Ladenburg hat diese Entladungen gelegentlich einer Untersuchung gefunden, die sich mit den für die elektrische Gasreinigung maßgebenden Vorgänge befaßte. Hierüber wird er demnächst berichten. Übrigens waren diese Beobachtungen Ladenburgs der Anlaß zu vorstehender Untersuchung.

achtet. Wie ebenfalls bereits oben erwähnt, stören diese Entladungen nicht bei der Bestimmung der Grenzladung, da nach einer Entladung sich das

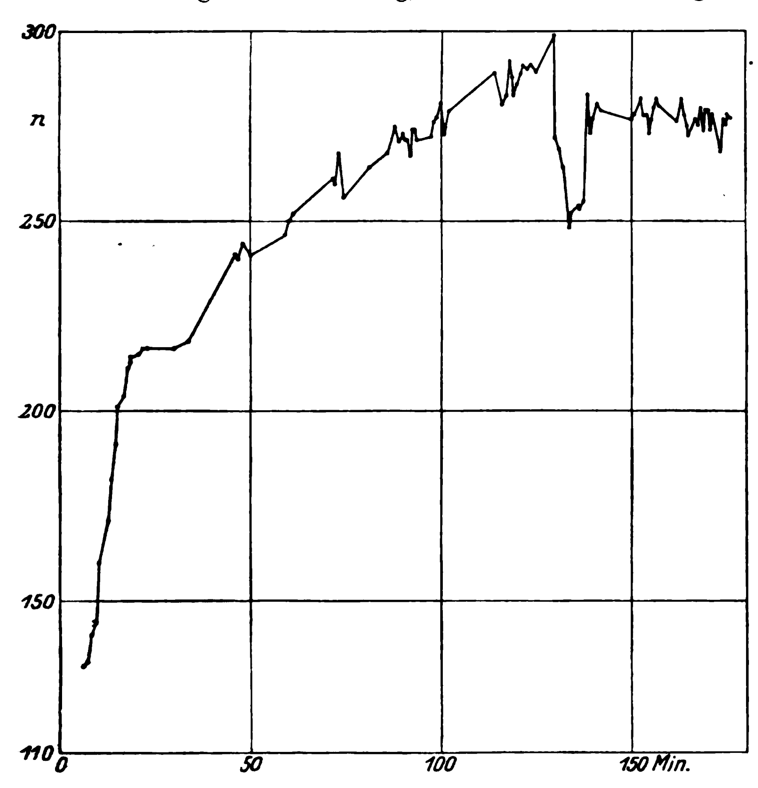


Fig. 8. Nr. 225. $a = 14{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation C.

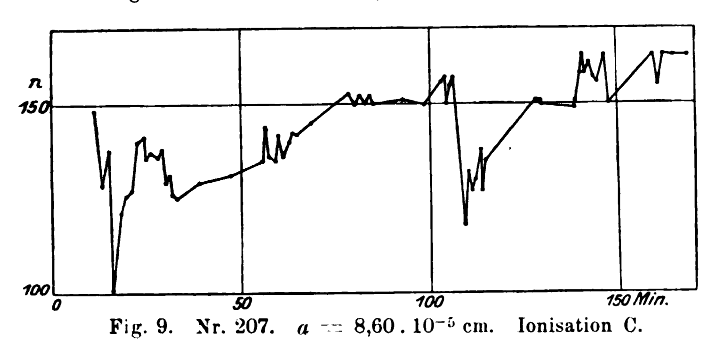


Fig. 9. Nr. 207. $a = 8{,}60 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation C.

Teilchen stets genügend schnell wieder auflud. Die Untersuchung dieser plötzlichen Entladungen ist noch nicht abgeschlossen, und wir können daher keine endgültigen Aussagen über Ursache und Bedeutung der Ent-

ladungen machen, da hierzu ein reicheres statistisches Beobachtungsmaterial notwendig wäre.

Im folgenden wollen wir nur ganz kurz erwähnen, was sich aus den bisherigen Beobachtungen entnehmen läßt:

1. Die Entladungen sind nicht durch Meßfehler vorgetäuscht.

2. Bei geringer Ionisation (etwa 500 positive oder negative Ionen im Kubikzentimeter) werden keine Entladungen beobachtet; die Entladungen treten erst bei genügend großer Ionisation (bei etwa 67000 Ionen/cm³) auf (siehe Fig. 6, 7 und 9).

3. Es gibt bei einem bestimmten Teilchen keine charakteristische Ladung für den Beginn einer Entladung (siehe folgende Tabelle).

Tabelle 6.

Teilchen Nr. 103	$a = 7{,}57 \cdot 10^{-5}$ cm
Entladungen	
von $n =$	bis $n =$
64	50
88	83
88	50
102	92

4. Die Entladung wird sicherlich nicht durch entgegengesetzt geladene Ionen bewirkt. Bei abgeschalteter Ionisation bleibt jede erreichte

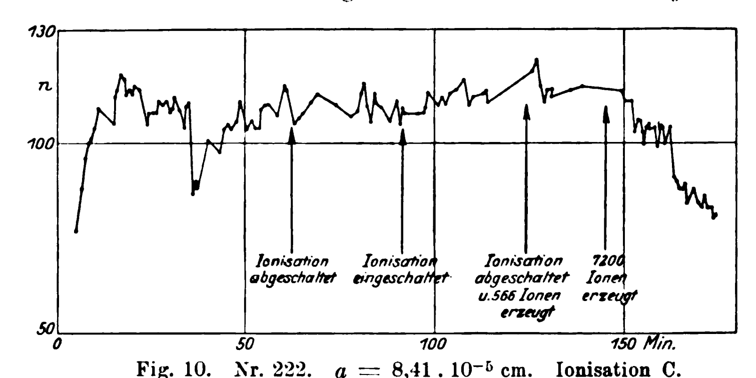


Fig. 10. Nr. 222. $a = 8{,}41 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation C.

Teilchenladung bestehen und verringert sich erst bei beträchtlichem Zusatz entgegengesetzt geladener Ionen. (Siehe Fig. 10; bei diesem Tröpfchen wurden nach 124 Minuten 566 und nach 145 Minuten 7200 Ionenpaare durch γ-Strahlen erzeugt.)

5. Die selbständigen Entladungen finden nur bei Anwesenheit gleichnamiger Ionen von genügender Dichte statt.

Zusammenfassung.

Das wesentliche Ergebnis der Arbeit ist folgendes. Es wird die Aufladung kleiner Teilchen experimentell verfolgt. Die nach einigen Stunden erzielte Aufladung läßt sich theoretisch auf Grund eines Diffusionsvorganges angenähert berechnen. Dabei wird Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gefunden. Es stimmt sowohl die Größe der Aufladung ihrem absoluten Wert nach, als auch deren Abhängigkeit von der Ionendichte und der Teilchengröße mit den theoretischen Werten genügend gut überein.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Haber für sein dauerndes Interesse an unserer Untersuchung unseren ergebenen Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Über die Kohäsionsfestigkeit von Steinsalz.

Von **A. Joffé** und **M. Lewitsky** in Leningrad.

(Eingegangen am 27. November 1925.)

Durch plötzliche Erwärmung einer auf — 180° abgekühlten Steinsalzkugel wurde im Mittelpunkt eine allseitige Zugspannung von 25 kg/mm² bis 70 kg/mm² erzeugt, ohne daß die Kugel dabei gesprungen wäre. Die Oberfläche hatte bei diesen Versuchen keinen Einfluß, weil die Zugspannung dort dauernd gleich 0 blieb. Diese Versuche zeigen, daß der Widerspruch der experimentellen Zerreißfestigkeit (0.4 kg/mm²) mit der theoretischen Kohäsionsfestigkeit (200 kg/mm²) zugunsten der letzteren zu entscheiden ist, wie wir schon früher gezeigt haben.

In einer Arbeit [1]), die in dieser Zeitschrift vor einem Jahre erschienen ist, haben wir Versuche beschrieben, die es wahrscheinlich machen, daß die im Vergleich zu der theoretisch berechneten Kohäsion ungemein kleine Zerreißfestigkeit vom Steinsalz durch Oberflächeneffekte bedingt wird. Indem wir den Kristall in heißes Wasser setzten, konnten wir während des Auflösungsvorganges Festigkeiten messen, die der nach der Bornschen Theorie berechneten Kohäsion nahekommen. Die dagegen erhobenen Einwände scheinen nicht stichhaltig zu sein [2]).

Es war aber nach zwei Richtungen wünschenswert, die Existenz der großen Kohäsionsfestigkeit auch noch auf andere unabhängige Weise zu prüfen. Einmal wird von der elektrischen Theorie die große Festigkeit für einen allseitigen Zug gefordert, während sich die Versuche auf einen einseitigen Zug mit Schubspannung beziehen. Es sollte also auch die Festigkeit gegen allseitigen Zug bestimmt werden. Außerdem hat aber die Frage, ob der krasse Widerspruch zwischen der experimentellen Zerreißfestigkeit und den elektrischen Kohäsionskräften beseitigt werden kann, eine prinzipielle Bedeutung für die Auffassung der Kristallgitter. Die Lösung dieser Frage sollte von den Annahmen über die Art der Einwirkung des Wassers auf den Kristall unabhängig sein.

Aus diesen Gründen haben wir versucht, einen allseitigen Zug im Steinsalz hervorzurufen, bei dem die Oberflächenbeschaffenheit überhaupt nicht in Betracht kommt, weil dort die Zugspannung dauernd gleich 0 bleibt.

---

[1]) A. Joffé, M. Kirpitschewa und M. Lewitsky, Deformation und Festigkeit der Kristalle. ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

[2]) A. Joffé und M. Lewitsky, Über die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des natürlichen Steinsalzes. ZS. f. Phys. **31**, 576, 1925.



Ein solcher Fall wird durch eine plötzliche gleichmäßige Erhitzung einer kalten Kugel verwirklicht. Die demnächst erscheinende Arbeit von G. Grünberg gibt die Rechnung für den Fall einer isotropen Kugel. Inwieweit die Anisotropie der elastischen Spannungen im Steinsalz von Bedeutung ist, läßt sich schwer berechnen. Man wird aber wohl annehmen müssen, daß dadurch die Spannungen vergrößert werden, ihre Größenordnung aber nicht wesentlich verändert wird.

Außer den radialen Zugspannungen, die ihr Maximum im Mittelpunkt der Kugel nach wenigen Sekunden (je nach dem Durchmesser der Kugel) erreichen und auf der Oberfläche verschwinden, entstehen noch tangentiale Spannungen. Diese letzteren haben ihr Maximum an der Oberfläche. Hier stellen sie aber eine Druckspannung dar, die bei einer einigermaßen hohen Temperatur (über 0^0 C) wohl kaum die Zerstörung der Kugel, sondern nur eine kurz dauernde plastische Deformation hervorrufen müßte.

Die größte Zugspannung im Mittelpunkt ist nach der Berechnung von Herrn Grünberg

$$p_{max} = 9\,T\,\mathrm{kg/cm^2},$$

wo T die Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur der Kugel bedeutet. Hält die Kugel diese Spannung aus, ohne zu springen, so heißt es, daß diese Spannung noch unterhalb der Kohäsionsfestigkeit liegt. Springt die Kugel, so kann das auch auf anderem Wege geschehen: durch den tangentialen Druck an der Oberfläche, der ja dem absoluten Werte nach etwa 2,5 mal so groß ist wie der Zug im Mittelpunkt, oder durch kleine innere Unstetigkeiten im Bau des Kristalls, die Überspannungen hervorrufen. Somit geben die Versuche nur die untere Grenze für die Festigkeit an.

Auch abgesehen davon ist es unmöglich, durch einen solchen Versuch die theoretische Festigkeit von etwa 200000 kg/cm² zu messen. Denn es gehörte dazu eine Temperaturdifferenz von über 2000^0, während der Schmelzpunkt von Steinsalz (800^0 C) in der absoluten Skale bei etwa 1070^0 liegt.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Eine genau gearbeitete Kugel aus Steinsalz vom ungefähren Durchmesser von 2 oder 4 cm wurde in ein weitmaschiges Fadennetz gesetzt und sehr langsam auf die Temperatur der flüssigen Luft (etwa -180^0 C) abgekühlt. Nachdem das Temperaturgleichgewicht sich eingestellt hatte, wurde die Kugel plötzlich in ein Medium von höherer Temperatur gebracht. Als solches dienten zunächst schmelzende Toluol, Aethylalkohol und Buthylalkohol,

dann Wasser und kochende Salzlösung und für hohe Temperaturen geschmolzenes Blei. In den ersten Fällen konnte man die Kugel dauernd mit dem Auge verfolgen. Im letzten Falle mußte man sich auf das Ohr verlassen. (In den Fällen, wo die Kugel gesprungen ist, hörte man einen starken Knall.) Hinterher konnte dann die abgekühlte Kugel untersucht werden. Es ist zu bemerken, daß jede ungleichmäßige Erwärmung und einigermaßen rasche Abkühlung Zugspannungen an der Oberfläche hervorrufen, die die Kugel sofort zum Springen bringen. Es mußte daher die größte Sorgfalt verwendet werden, um derartige Spannungen zu vermeiden.

Das Ergebnis war, daß die Kugel, aus flüssiger Luft in kochende konzentrierte Salzlösung gebracht, nicht springt, wenn der Versuch vorsichtig genug ausgeführt wird. Das gibt eine Temperaturdifferenz von rund 280^0 und einen allseitigen Zug von 2500 Atm. oder 25 kg/mm^2.

In geschmolzenes Blei von etwa 600^0 C gebracht, schien die Kugel auch noch nicht zu springen, denn man hörte keinen Knall, der dagegen sofort entstand, als die heiße Kugel aus der Schmelze herausgenommen wurde. Man hörte dann eine Reihe von Knallen, und die Kugel zeigte sich auch hinterher als von Rissen und Spalten durchzogen. Ließ man dagegen die Kugel in dem Blei abkühlen und untersuchte sie dann, indem das Blei und die Steinsalzkugel durchgesägt wurden, so sah man in der Mitte der Kugel keinen Spalt. Ein Spalt in der Nähe der Oberfläche, der ein kleines Segment abtrennte, schien beim Einspannen des Klotzes entstanden zu sein. Würde man annehmen, daß auch in diesem Falle bei einer Temperaturdifferenz von etwa 800^0 die Festigkeit des Steinsalzes noch nicht überwunden wurde, so würde man behaupten können, daß die experimentell festgestellte Zugfestigkeit von Steinsalz größer ist als 7000 Atm. oder 70 kg/mm^2. Merkwürdig ist, daß bei dem umgekehrten Gang der Temperaturen, d. h. bei der Übertragung der Kugel von höheren Temperaturen in ein Medium mit niedrigerer Temperatur, das Zerspringen oft schon bei einigen Graden Temperaturdifferenz stattfindet. Das zeigt klar die schädliche Wirkung der Oberflächenritzen, durch welche wir schon früher die praktische geringe Größe der Festigkeit des Steinsalzes erklärten.

Vergleicht man die oben gegebenen Zahlen einerseits mit der gewöhnlichen Zerreißfestigkeit des trockenen Steinsalzes 0,4 kg/mm^2, andererseits mit der theoretischen Kohäsionsfestigkeit von etwa 200 kg/mm^2, so sieht man, daß das Kugelexperiment entschieden zugunsten der Theorie spricht und unsere frühere Behauptung bestätigt.

Zusammenfassung. Kugeln aus Steinsalz, die auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt waren, wurden plötzlich in ein Bad von + 100° C und 600° C gebracht. Die Rechnung von G. Grünberg zeigt, daß dabei im ersten Falle im Mittelpunkt der Kugel ein allseitiger Zug von 2500 Atm., im zweiten von 7000 Atm., entsteht. Im ersten Falle kann man mit Bestimmtheit, im zweiten mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Kugel nicht gesprungen ist. Es folgt daraus, daß die Festigkeit vom Steinsalz jedenfalls größer als 25 kg/mm² und höchstwahrscheinlich 70 kg/mm² ist, d. h. von der Größenordnung der theoretischen Kohäsionsfestigkeit.

Leningrad, Phys.-Techn. Laboratorium.

Die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten.

Von A. Joffé und E. Zechnowitzer in Leningrad.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1925.)

Es wird gezeigt, daß die durch plastische Deformation hervorgerufene Zertrümmerung des Kristallgitters eines chemisch reinen NaCl-Einkristalls keine Änderung der Leitfähigkeit zur Folge hat, solange nicht neue freie Oberflächen entstehen.

Wir sehen die elektrische Leitfähigkeit in heteropolaren Kristallen als Folge einer thermischen Dissoziation des Ionengitters an. Ein gewisser Bruchteil der Ionen hat sich durch Temperaturbewegung so weit von seiner Gleichgewichtslage entfernt, daß er nicht mehr zurückkehrt und im Kristall diffundiert oder vom elektrischen Felde mitgenommen wird. Demgegenüber ist besonders von Hevesy eine Vorstellung vertreten worden, nach der die Dissoziation wesentlich durch schlechte Stellen des Kristallgitters durch seine „Auflockerung“ bedingt ist. Als Grund für diese Anschaunng werden Versuche angegeben, die in einem Kristallaggregat eine viel größere Leitfähigkeit feststellen als in einem regelrecht gebildeten Einkristall.

Sieht man die Versuche vom rein experimentellen Standpunkt aus an, so sind sie nicht überzeugend genug, um als Grundlage für die Entscheidung einer prinzipiellen Frage über die Art der thermischen Dissoziation eines Kristallgitters zu dienen.

Der große Einfluß der Beimischungen läßt aus dem Vergleich des Kalkspats mit Marmor keinen Schluß auf die Bedeutung der kristallinischen Struktur ziehen. Ebenso sind aus einer Schmelze und aus Wasserlösung erhaltene Stoffe nicht zu vergleichen. Bei Schwefel macht der Polymorphismus und der Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit jeden Schluß unsicher.

So war es wünschenswert, die Frage noch einmal an einem einwandfreien Fall zu prüfen[1]). Die plastische Deformation gibt uns die Möglichkeit, einen Einkristall in ein zusammenhängendes Aggregat zu verwandeln, ohne daß dabei irgendwelche chemische Änderungen eintreten. Die Art der durch plastische Deformation hervorgerufenen Zertrümmerung wurde von einem von uns röntgenographisch untersucht[2]).

---

[1]) Die unten beschriebenen Versuche sind von E. Zechnowitzer ausgeführt.

[2]) A. Joffé und M. Kirpitschewa, Phil. Mag. **48**, 204, 1921.



Als Material wählten wir zunächst Steinsalz, dessen elastisches und elektrisches Verhalten genau untersucht worden ist. Da das natürliche Steinsalz bei hohen Temperaturen seine Leitfähigkeit im Laufe der Zeit ändert, wurde für die definitiven Versuche künstliches aus reinsten Kahlbaum- und Merckpräparaten aus der Schmelze im Platintiegel auskristallisiertes Steinsalz verwendet.

Das mit Platinschichten versehene Steinsalzpräparat wurde in einem Druckapparat in einen elektrischen Ofen gebracht und langsam belastet. Von Zeit zu Zeit wurde bei derselben Potentialdifferenz die Stromstärke mit einem Einthovengalvanometer gemessen und gleich darauf der Kristall wieder kurzgeschlossen. Der Versuch dauerte so lange, bis der Kristall stark deformiert war.

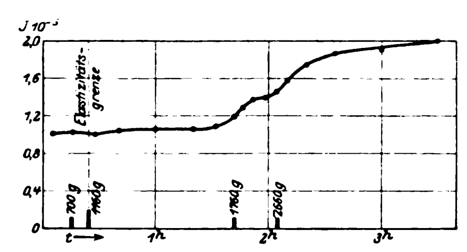


Fig. 1. Elastizitätsgrenze 760 g.

In der Fig. 1 ist ein Versuch aufgetragen, der bei einer Temperatur von $530^0 \pm 1$ vorgenommen wurde. Die angelegte Spannung V betrug 50 Volt; die Dicke des Präparats am Anfang $d_1 = 2{,}9$ mm, am Ende $d_2 = 2{,}0$ mm. Der rechteckige Querschnitt war am Anfang $w_1 = 2{,}5 \,.\, 1{,}9 = 4{,}75$ mm², am Ende $w_2 = 3{,}0 \,.\, 2{,}4 = 7{,}2$ mm²; die Stromstärke am Anfang $J_1 = 0{,}96 \,.\, 10^{-5}$ Amp.; am Ende $J_2 = 1{,}96 \,.\, 10^{-5}$ Amp. Folglich betrug die spezifische Leitfähigkeit am Anfang $\sigma_1 = 1{,}18 \,.\, 10^{-7}$, am Ende nach der stattgefundenen plastischen Deformation $\sigma_2 = 1{,}09 \,.\, 10^{-7}$.

Das nach dem Versuch aufgenommene Röntgendiagramm hat eine weitgehende Zertrümmerung des Gitters gezeigt. Unter dem Mikroskop sah man auch eine Reihe winziger Kristalle. In der Fig. 1, wo die Zeit als Abszisse, die Stromstärken als Ordinaten eingetragen sind, ist auch die Belastung an bestimmten Zeitmomenten und die aus anderen Versuchen bekannte Elastizitätsgrenze aufgetragen.

Fig. 2 gibt den Gang eines anderen Versuches bei 597 ± 1^0 C wieder. Hier war $V = 30$ Volt; $d_1 = 2{,}8$ mm; $d_2 = 2{,}5$ mm; $w_1 = 3{,}1 \,.\, 4{,}1 = 12{,}7$ mm²; $w_2 = 3{,}2 \,.\, 4{,}5 = 14{,}3$ mm²; $J_1 = 5{,}3 \,.\, 10^{-5}$ Amp., $J_2 = 6{,}8 \,.\, 10^{-5}$. Daraus folgt für die Anfangsleitfähigkeit $\sigma_1 = 3{,}90 \,.\, 10^{-7}$,

für die Endleitfähigkeit $\sigma_2 = 3{,}96 \cdot 10^{-7}$. Die Fließgeschwindigkeit nach der Überschreitung der Elastizitätsgrenze war in diesem Falle dank der höheren Temperatur bedeutend größer, was sich auch an dem steileren Anstieg der Stromstärke nach der Elastizitätsgrenze zeigt.

Im übrigen zeigen beide Kurven und alle Messungsresultate übereinstimmend, daß der mit einer plastischen Deformation verbundene Übergang aus einem Einkristall in einen Polykristall von keiner Änderung der elektrischen Leitfähigkeit begleitet ist. Vier andere ähnliche Versuche haben zu demselben Resultat geführt.

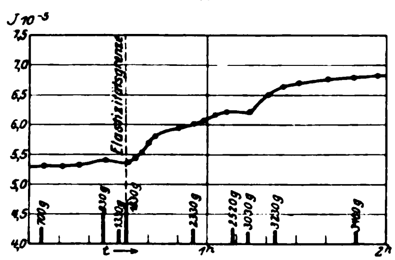


Fig. 2. Elastizitätsgrenze 1520 g.

Die hier beschriebene Zertrümmerung des Kristallgitters durch plastische Deformation läßt keine freie Oberfläche im Innern des Kristalls entstehen. Dagegen konnte jedesmal, wo neue Flächen durch Sprünge entstanden, eine deutliche und plötzliche Stromvergrößerung beobachtet werden, die dann teilweise zurückging. Es wäre also möglich, daß die große Leitfähigkeit des gepreßten Kristallpulvers oder eines aus der Schmelze entstandenen Kristallaggregats auf die Oberflächenleitung an den Kristallkörnern zurückzuführen ist. Eine „Auflockerung" des Kristallgitters allein ist nicht imstande, die Leitung zu verbessern.

Zusammenfassung. Der Vergleich der Leitfähigkeit eines Steinsalz-Einkristalls mit dem aus demselben durch plastische Deformation erhaltenen Kristallaggregat führt zu dem Ergebnis, daß die elektrische Leitfähigkeit eines chemisch reinen Kristalls nicht geändert wird, solange nicht neue freie Oberflächen entstehen. Die durch den mikrokristallinen Bau bedingte „Auflockerung" des Kristalls allein hat auf die Leitfähigkeit keinen Einfluß. Es steht somit nichts im Wege, die Leitung der heteropolaren Kristalle durch normale Dissoziation zu erklären.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Über das Bogenspektrum des Palladiums.

Von **K. Bechert** (zurzeit in Madrid) und **M. A. Catalán** in Madrid.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1925.)

Das Pd-Bogenspektrum hat ungerade Vielfachheiten: Triplett- und Singuletterme werden sichergestellt. Der Grundterm ist ein Singulett-*S*-Term mit $j = 0$. Pd-Konfiguration vermutlich stabiler als die von Ni und Pt. Versuch einer Zuordnung von Azimutalquanten zu den Termen. Grundterm von Pd^+ wahrscheinlich ^2D. Vergleich der Eisenreihe mit der Palladiumreihe; Grundterme bei chemischen Analogen nicht immer gleich. Versuch einer Erklärung der Grundterme der Pd-Reihe. Magnetonenkurve.

In dieser Arbeit wird versucht, die Linien des Palladiums nach ihrer niveaumäßigen Zusammengehörigkeit zu ordnen [1]).

An Messungen haben wir im Roten die Tabellen von Meggers [2]) und im übrigen Teil die von Kayser [3]) und Exner-Haschek [4]) benutzt. Von Seiten der Herren v. Angerer und Joos ist uns eine Photographie der Wasserfunkenabsorptionslinien zur Verfügung gestellt worden, die uns wertvolle Aufschlüsse gegeben hat; desgleichen sind die Absorptionslinientabellen, die uns Herr W. F. Meggers überlassen hat, von großem Nutzen gewesen. Auffällige Differenzengruppen im Pd-Spektrum hat H. Kayser [5]) bereits 1897 gefunden, sie sind von Paulson [6]) vervollständigt worden. Zeemaneffektmessungen von Pd-Linien hat Purvis [7]) veröffentlicht. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit gibt C. S. Beals [8]) den Zeemaneffekt einer Reihe von Linien und versucht aus den Aufspaltungen auf die l-Werte zu schließen.

Tabelle 1 zeigt die bisher gefundenen Energiestufen des Pd. Die Niveaus von $^1S_0$ bis μ_1 sind im wesentlichen schon seit Paulsons Arbeiten bekannt. Da wir die absoluten Termwerte nicht kennen, haben wir dem tiefsten Niveau $^1S_0$ den Wert 0 cm^{-1} gegeben und die anderen Niveaus

---

[1]) Gemäß einer zwischen dem Institut für theoretische Physik München, dem Laboratorio de Investigaciones fisicas Madrid und dem Bureau of Standards Washington geschlossenen Übereinkunft haben wir die Untersuchung des Pd unternommen.

[2]) W. F. Meggers, Scient. Pap. Bur. Stand. **20**, 19, 1925, Nr. 499.

[3]) H. Kayser, Handbuch, Bd. VI.

[4]) Exner-Haschek, Spektren der Elemente bei normalem Druck, Leipzig 1911.

[5]) H. Kayser, Kgl. Akad. Wiss. Berlin 1897.

[6]) Paulson, Phil. Mag. **29**, 154, 1915.

[7]) Purvis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **13**, 326, 1906.

[8]) C. S. Beals, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 369, 1925, Nr. 750.

Tabelle 1. Energieniveaus des Pd-Bogenspektrums.

Terme	Termwert cm^{-1}	Differenzen	Aufspaltungen	Terme	Termwert cm^{-1}	Differenzen	Aufspaltungen
$^1S_0$ . .	0,0	6 564,0				151,41	
$^3D_3$ . .	6 564,0	1 190,9	1190,9	e_2 . .	52 487,81	2086,38	
$^3D_2$ . .	7 754,9	2 338,9	2338,9	f_1 . .	54 574,19	237,27	
$^3D_1$ . .	10 093,8	1 627,9		g_4 . .	54 811,46	9,28	
$^1D_2$ . .	11 721,7	13 379,5		h_2 . .	54 820,74	2,06	
$^1G_4$? .	25 101,2	8 967,7		i_1 . .	54 822,80	3,30	
α_2 ($^3P_2$)	34 068,86	1 382,4	2111,6	k_1 . .	54 826,10	121,73	
β_3 . .	35 451,3	476,5		l_3 . .	54 947,83	50,79	
γ_4 . .	35 927,8	252,7		m_2 . .	54 998,62	13,68	
δ_1 ($^3P_1$)	36 180,5	795,3	1907,6	n_3 . .	55 012,30	12,97	
ε_2 . .	36 975,8	417,8		o_4 . .	55 025,27	347,95	
ζ_3 . .	37 393,6	694,4		p_0 . .	55 373,22	795,17	
η_0 ($^3P_0$)	38 088,0	723,6		$b'_{3,2}$.	56 168,39	1970,05	
ϑ_2 . .	38 811,6	1 046,4		q_2 . .	58 138,44	56,94	
ι_3 . .	39 858,0	510,5		r_1 . .	58 195,38	153,64	
$\varkappa_1$ . .	40 368,5	402,8		s_3 . .	58 349,02	38,73	
λ_2 . .	40 771,3	67,4		t_4 . .	58 387,75	20,43	
μ_1 . .	40 838,7	7 965,6		u_1 . .	58 408,18	40,51	
a_3 . .	48 804,23	215,32		v_2 . .	58 448,69	107,20	
b_2 . .	49 019,55	514,00		w_2 . .	58 555,89	5,91	
$c_{2,1}$.	49 533,55	1 376,6		$x_{2,3}$.	58 561,80	119,43	
$\nu_{3,2}$.	50 910,2	374,8		y_0 . .	58 681,23	2921,51	
ξ_2 . .	51 285,0	1 051,4		z_1 . .	61 602,74	35,69	
d_1 . .	52 336,40			a'_2 . .	61 638,43		

auf dieses Normalniveau bezogen. In der Tabelle bedeutet also der Term mit dem größten (relativen) Zahlwert (a'_2) das höchste Niveau, das wir fanden. Zur Bezeichnung der Terme wenden wir in dieser Arbeit die von Russell und Saunders[1]) vorgeschlagene Schreibweise an, soweit es möglich ist, d. h. soweit wir die l-Werte und die Multiplizität der Niveaus als sicher festgestellt ansehen können. Die mittlere Termgruppe ist mit kleinen griechischen Lettern und die höchste Termgruppe mit kleinen lateinischen Lettern bezeichnet[2]); der untere Index bedeutet wie vorher die innere Quantenzahl. Wo zwei j-Werte angegeben sind, sind beide gemäß den vorhandenen Kombinationen möglich. Die Zahlen in der dritten Spalte sind die Differenzen zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Werten der übrigen Niveaus; die Aufspaltungen der sicheren Terme finden sich in Spalte 4.

---

[1]) Russell-Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 64, 1925. Der Index links oben zeigt die Multiplizität an, der untere Index ist Sommerfelds innere Quantenzahl.

[2]) Um Mißverständnissen vorzubeugen, merken wir ausdrücklich an, daß bei der höchsten Niveaugruppe (a bis a'), da wir ja bekannte Terme mit großen lateinischen Buchstaben schreiben, die Bezeichnung $d, f, g, \ldots$ durchaus keine Aussage über l-Werte enthält, sondern lediglich eine Numerierung darstellt.

Die gefundenen Multiplizitäten sind ungerade, wie in Analogie zum Nickel zu erwarten war: Pd besitzt Singulett- und Tripletterme; ob Quintetterme vorhanden sind, konnten wir nicht entscheiden.

Das höchste Niveau, das wir nachweisen können, liegt bei rund 62000 cm^{-1}, das sind etwa 10000 cm^{-1} mehr als der höchste Ni-Term Relativwert besitzt[1]); Pd hat demnach wahrscheinlich eine um ungefähr 1 Volt größere Ionisationsspannung als Ni.

Wie man schon an den wenigen sicher zusammengehörigen Termen erkennt, gilt die Intervallregel für Palladium ebensowenig wie für Nickel[2]): wir finden bei ^3D das Verhältnis 3 : 5,9 an Stelle von 3 : 2 und bei ^3P das Verhältnis 2 : 1,9 an Stelle von 2 : 1.

Die Aufspaltungen selbst sind beträchtlich; wir erwarten über die gefundenen Werte hinaus Differenzen bis zu 3000 cm^{-1}. Ebenso wie die bisher untersuchten Spektren der Fe- und Pd-Gruppe, wird auch Pd nur verkehrte Terme haben; ^3D und ^3P bestätigen dies.

Wir haben als Grundterm des Pd-Spektrums einen Singulett-S-Term gefunden, müssen also schließen, daß das Palladium im Dampfzustand diamagnetisch ist. Der Stern-Gerlach-Effekt des Pd darf demnach nur einen unabgelenkten Streifen zeigen.

In Tabelle 2 und 3 sind die Intensitäten aller eingeordneten Pd-Linien angegeben, und zwar in folgender Weise: Zahlen ohne Klammern bezeichnen Meggers'[3]) Intensitätsangaben, Werte in Klammern sind Exner-Haschеks[4]) Intensitäten; wir haben sie vom Ende der Meggersschen Tabelle an benutzt; kursiv gedruckte Zahlen bedeuten Absorptionsintensitäten, ebenfalls nach Meggers. Am Rande oben und rechts stehen die kombinierenden Terme mit den Differenzen.

Man sieht, daß nur die Kombinationen mit ^1S, ^3D, ^1D absorbiert werden; die Niveaus $^3D_3$, $^3D_1$ und $^1D_2$ zeigen bereits „penultimate lines“ (Meggers); Linien die von ^1G? ausgehen, kommen nicht mehr in Absorption, wie wir es nach unserer Termordnung auch erwarten müssen, denn ^1G? liegt weit (25100 cm^{-1}) über dem Grundterm. Auf der uns von den Herren v. Angerer und Joos zur Verfügung gestellten Photographie erscheinen die drei von ^1S ausgehenden Linien als breite Ab-

---

[1]) Vgl. K. Bechert und L. A. Sommer, Ann. d. Phys. 77, 354, 1925. Das gleiche gilt auch für die einander offenbar entsprechenden Terme $\bar{p}^1$ des Ni und ^3P (α, δ, η) des Pd; der Pd-Term liegt etwa 5000 cm^{-1} höher (vgl. auch unten!).

[2]) Die Festlegung der j-Werte wird weiter unten besprochen werden.

[3]) W. F. Meggers, l. c.

[4]) Exner und Haschek, l. c.

Tabelle 2. Übersicht über die Intensitäten. I.

Differenz		13379,5			1627,9		2338,9		1190,9		6564,0			Differenz
Be-zeichnung	$^1G_4$?		$^1D_2$		$^3D_1$		$^3D_2$		$^3D_3$		$^1S_0$		Be-zeichnung	
	+	+	(15)	—	(5)	—	(10)	*3 p*	(200 *R*)	*200*	—	—	α_2	1382,4
	+	+	(20)	*3 p*	—	—	(100 *R*)	*100*	(50 *R*)	*75*	—	—	β_3	476,5
	1	—	—	—	—	—	—	—	(100 *R*)	*200*	—	—	γ_4	252,7
	—	—	(10)	—	(10)	*3 p*	(100 *R*)	*60*	—	—	(15 *R*)	*30*	δ_1	795,3
	—	—	(20)	*2 p*	(15)	*4 p*	(50 *R*)	*100*	(10)	*5*	—	—	ε_2	417,8
	6	—	(20)	*5 p*	—	—	(30 *R*)	*40*	(100 *R*)	*100*	—	—	ζ_3	694,4
	—	—	—	—	(20 *R*)	*25*	—	—	—	—	—	—	η_0	723,6
	—	—	(20 *R*)	*10 p*	(50 *R*)	*60*	(3)	—	*c*	—	—	—	ϑ_2	1046,4
	12	—	(50 *R*)	*50*	—	—	(30)	*30*	(10)	*10*	—	—	ι_3	510,5
	—	—	(15)	*20*	(30 *R*)	*40*	(20)	*10*	—	—	(8 *R*)	*75*	$\varkappa_1$	402,8
	—	—	(20 *R*)	*50*	(30)	*30*	(20)	*20*	(10)	*10*	—	—	λ_2	67,4
	—	—	(20 *R*)	*40*	(30)	*20*	(3)	—	—	—	(8 *R*)	*100*	μ_1	10071,5
	—	—	(1)	—	—	—	(1)	—	(1)	*20*	+	+	$\nu_{3,2}$	374,8
	—	—	*c*	—	(2)	—	(3)	*5*	(1)	—	+	+	ξ_2	

+ = außerhalb des Meßbereiches, *c* = berechnet, *p* = penultimate line (**Meggers**).

Tabelle 3. Übersicht über die Intensitäten. II.

Differenz		67,4	402,8	510,5	1046,4	723,6	694,4	417,8	795,3	252,7	476,5	1382,4		Differenz
Bezeichnung	μ_1	λ_2	$\varkappa_1$	ι_3	ϑ_2	η_0	ζ_3	ε_2	δ_1	γ_4	β_3	α_2	Bezeichnung	
	+	+	+	+	+	+	2	0	—	12	7*	50	a_3	215.32
	+	+	+	+	+	—	2	5	7	—	15	3	b_2	514,00
	+	+	+	+	+	—	—	4	7*	—	—	0	$c_{2,1}$	2802,85
	1	1	2	—	8	8	—	6	6	—	—	1	d_1	151,41
	2	2	c	7	5	—	4	2	8	—	2	4	e_2	2086,38
	2	2	3	—	1	1	—	1	7	—	—	c	f_1	237,27
	—	—	—	2	—	—	7	—	—	7	40	—	g_4	9,28
	c	3	2	3	1	—	12	2	4	—	5	30	h_2	2,06
	6	c	9	—	2	0	—	8	15	—	—	9	i_1	3,30
	c	c	2 h	—	c	c	—	2 h	2 h v	—	—	1	k_1	121,73
	—	2	—	4	2	—	20	3	—	10	7	20	l_3	50,79
	5	1	8	1	5	—	c	20	12	—	8	4	m_2	13.68
	—	c	—	1	5	—	3	30	—	2	15	c	n_3	12,97
	—	—	—	3	—	—	30	—	—	20	1	—	o_4	347,95
	2	—	4	—	—	—	—	—	c	—	—	—	p_0	795,17
	—	c	—	0	4*	—	c	10	—	—	c	c	$b'_{3,2}$	1970,05
	1	c	c	c	c	—	2	6*	4	—	(4)	c	q_2	56.94
	4*	4	7	—	0	9	—	c	10	—	—	c	r_1	153,64
	—	3	—	5	20	—	c	c	—	c	c	c	s_3	38,73
	—	—	—	25	—	—	3	—	—	c	(1 u)	c	t_4	20,43
	8	3	1	—	3	8	—	0	3	—	—	c	u_1	40,51
	1	10	9	3	c	—	c	c	c	—	c	c	v_2	107,20
	8	3	6	2	10	—	6*	3	c	—	c	c	w_2	5,91
	—	12	—	10	c	—	1	2, h	—	—	c	c	$x_{2,3}$	119,43
	4	—	2	—	—	—	—	—	(3)	—	—	—	y_0	2921,51
	1	1	2	—	(2)	(1)	—	c	c	—	—	c	z^1	35,69
	1	2	1	4	(1 u)	—	c	c	c	—	c	c	a'_2	

+ = außerhalb des Meßbereiches, c = berechnet, * doppelt eingeordnet.

sorptionsstreifen, ein deutlicher Beweis, daß ^1S ein sehr tiefliegendes Niveau sein muß.

Was die inneren Quantenzahlen angeht, so stimmt unsere Anordnung vollkommen mit der von Beals[1]) angegebenen überein. Wir können die j-Werte zudem in Tabelle 3 nachprüfen: Verbotene Linien sind in den Messungen nicht enthalten. Dem Absolutwert nach sind die inneren Quanten durch das dreimalige Ausfallen von $0 \rightarrow 0$ festgelegt; vor allem sollte die Kombination $^1S\eta$ ν_{vac} 38088,0 λ_{int} 2624,72 eine starke Bogenlinie geben, die zudem absorbiert werden müßte; in der Nähe der berechneten Linie liegt eine schwache Funkenlinie λ_{int} 2624,76 (1). Eine Bestätigung der Absolutwerte darf man wohl darin erblicken, daß die starken Linien im allgemeinen bei Übergängen zwischen hohen inneren

[1]) C. S. Beals, l. c.

Quanten auftreten (vgl. besonders Tabelle 3). Die Kombinationen der Niveaus ν und ξ sind in Tabelle 3 weggelassen worden, weil sie bis auf drei Linien außerhalb des bisher ausgemessenen Spektralbereichs liegen; die drei erwähnten Linien haben wir nicht gefunden.

Die Entscheidung über die l-Werte der Niveaus bietet ziemliche Schwierigkeiten. Daß ^1S ein einzelnes Niveau ist, läßt sich unschwer aus seiner Lage im Termschema und aus dem Absorptionsspektrum ersehen; ebenso konnten wir ^3D und ^1D sicherstellen. Was ^1G betrifft, so halten wir unsere Deutung für wahrscheinlich richtig; es dürfte nicht leicht sein, in der Nähe von ^1G aus den vorhandenen Messungen weitere Niveaus zu finden, wie ein Vergleich der Tabelle der eingeordneten Linien (vgl. Tabelle 4) mit Meggers'[1]) Wellenlängenverzeichnis lehrt. In der Deutung von α, δ und η stimmen wir mit Beals überein, die drei Niveaus bilden wohl sicher einen ^3P-Term. Über die Anordnungen der anderen Energiestufen können wir nur Vermutungen äußern, Vermutungen, die sich auf Intensitätsangaben stützen. Aus den bisher veröffentlichten Zeemaneffekten l-Werte zu erschließen, wagen wir nicht; die Komponentenzahl ist in vielen Fällen zu klein, und die Übereinstimmung zwischen den zwei Meßreihen von Purvis und Beals oft nicht genügend. Wir vermuten, daß γ_4, β_3, ϑ_2 zu einem Triplett-F-Term zusammengehören, dieser Term ist teilweise verkehrt und entspricht offenbar dem Term $\bar{f}^{1\,a}$ des Nickels[2]). Die Niveaus g_4 und s_3 sehen wie Teilniveaus eines ^3G-Terms aus; dem Multiplett $(\gamma_4, \beta_3, \vartheta_2) - {}^3G$ fehlt bei dieser Auslegung nur noch die Hauptlinie $\gamma_4 - {}^3G_5$, sie muß eine Intensität > 40 haben, wie die Linie $\beta_3 - g_4$ $(= {}^3G_4)$ zeigt; es gibt in der Tat in dem fraglichen Spektralbereich eine und nur eine Linie von der geforderten Stärke, λ_{int} 5295,61 ν_{vac} 18878,32, Intensität 50, so daß wir für $^3G_5$ den Wert 54806,3 cm^{-1} erhalten. Die Intensitäten der anderen Linien dieses hypothetischen Multipletts stehen im Einklang mit unserer Deutung: Die Satelliten sind sehr viel schwächer als die Hauptlinien. Dennoch haben wir weder die Linie λ 5295,61 noch den Term 54806,3 in unsere Tabellen aufgenommen, da uns die Möglichkeit fehlt, den Term ganz sicherzustellen. Zur Bestätigung von $^3G_5$ könnte nur eine Kombination mit einem Niveau der mittleren Gruppe herangezogen werden, das mindestens $j = 4$ haben müßte; außer γ_4, das wir soeben benutzt haben, konnten wir kein derartiges Niveau finden. Einige von den übrigen Niveaus scheinen anderen Multiplizitäten als dem Triplettsystem anzu-

[1]) Meggers, l. c.
[2]) Vgl. K. Bechert und L. A. Sommer, l. c.

gehören; dadurch erklärt sich zwanglos das Fehlen gewisser erwarteter Linien. Besonders auffällig ist das Verhalten der Kombinationen von k_1; drei dieser Linien sind gleichermaßen unscharf und schwach (h = hazy, Meggers), auch die vierte Linie hat nur geringe Intensität. Möglicherweise haben wir in k_1 ein Teilniveau eines Quintetterms vor uns.

Vier Absorptionslinien haben wir noch nicht einordnen können, nämlich $\lambda\,\lambda_{\rm int}$ 2226,6, 2231,61, 2360,53, 2489,00 [1]). Sie werden wahrscheinlich zu Niveaus in der Nähe von ν, ξ gehören.

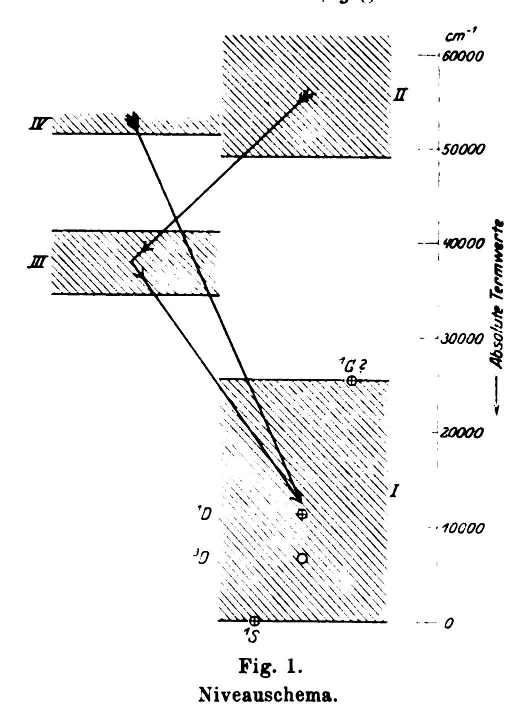


Fig. 1.
Niveauschema.

Im Niveauschema versuchen wir einen möglichst klaren Überblick über den Bau des Pd-Spektrums zu geben. Da wir für die meisten Energiestufen l-Werte nicht angeben können, haben wir uns darauf beschränkt, jeweils die obere und untere Grenze der einzelnen Termgruppen durch horizontale Geraden zu markieren; es war nicht möglich, in dem benutzten kleinen Maßstab alle Niveaus getrennt einzuzeichnen, deshalb

---

[1]) Bei λ 2489,00 dürfte wohl ein Druckfehler in Meggers' Tabellen unterlaufen sein, denn nach den übereinstimmenden Angaben von Kayser und Exner-Haschek berechnet sich die Wellenlänge dieser Linie im internationalen System zu λ 2488,92.

ist das ganze von Termen eingenommene Gebiet schraffiert worden; nur in der untersten Gruppe sind die einzelnen Terme hervorgehoben. Durch die Zweiteilung des Schemas haben wir die Niveaus, die miteinander Kombinationen geben, voneinander getrennt; mit anderen Worten: Die Terme links kombinieren mit denen rechts und umgekehrt, jedoch gehen weder die Terme links unter sich noch diejenigen rechts unter sich Kombinationen ein. (Die Pfeile in der Figur sollen das eben Gesagte noch anschaulicher machen.) Im Sinne Heisenbergs[1]) bedeutet dies, daß sich die Summen der Azimutalquanten für je einen Term links und rechts um eine ungerade Zahl unterscheiden müssen. Nur solche Kombinationen sind erlaubt.

Das Schema läßt somit auch die serienmäßige Struktur des Spektrums erkennen: In Gruppe II (siehe Fig. 1) müssen die nächsten Serienglieder zu ^1S, ^3D, ^1D, ^1G? (Gruppe I) enthalten sein; natürlich umfaßt II noch mehr Terme als die eben genannten, müssen wir doch hier auch die in I wegen der Äquivalenz der Elektronen verbotenen Terme erwarten. Analog hat man in Gruppe IV die nächsten Serienglieder zu III zu suchen. Für einige der Niveaus lassen sich die Azimutalquanten zweifelsfrei angeben. Wir setzen die Pd^+-Konfiguration: neun 4_3-Bahnen ^2D als besonders stabil voraus; daraus verzweigen sich beim neutralen Pd zehn 4_3-Bahnen ^1S bzw. neun 4_3-Bahnen, eine 5_1-Bahn ^3D und ^1D. Diese Terme sind tatsächlich vorhanden. ^1G? könnte durch acht 4_3-Bahnen und zwei 5_1-Bahnen ^1G erklärt werden; plausibler wären vielleicht acht 4_3- und zwei 5_1-Bahnen ^3F, doch müßten dann zu dem Niveau, das wir ^1G? genannt haben, noch zwei andere hinzugefunden werden; die vorliegenden Messungen scheinen eine solche Möglichkeit nicht zuzulassen, es ist aber nicht ausgeschlossen, daß spätere Messungen zugunsten ^3F entscheiden könnten.

Der Term ^1S mit zehn 4_3-Bahnen ist der tiefste des ganzen Spektrums; Palladium scheint demnach im unangeregten Zustand eine abgeschlossene Schale zu haben (N_3). Grimm und Sommerfeld[2]) weisen darauf hin, daß das Auftreten von $j = 0$ in der Grundbahn des Pd wahrscheinlich mit der Valenzbetätigung des Ag zusammenhängt. Vergleicht man nämlich die Wertigkeiten von Cu, Ag, Au miteinander, so sieht man, daß nur Ag exklusiv einwertig ist. Nehmen wir nun an, daß wir von der Konfiguration des Ag^+ auf die von Pd mit einiger Sicherheit schließen

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.
[2]) H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. (im Erscheinen).

können, so müssen wir vermuten, daß die gewöhnliche Pd-Konfiguration besonders widerstandsfähig ist, daß also Pd wahrscheinlich eine abgeschlossene Schale besitzt. Cu und Au dagegen zeigen höhere Valenzen: im Einklang damit steht — wenn wir so sagen dürfen — der Befund, daß weder Ni noch Pt[1]) $j = 0$ in der Grundbahn aufweisen. Auch der Vergleich analoger Terme im Ni-, Pd- und Pt-Spektrum stimmt gut mit dem vorigen überein: Die Pd-Terme liegen höher als die anderen (bezogen auf gleiches Grundniveau).

Wir wollen jetzt wieder zum Pd-Termschema zurückkehren. Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß der oben besprochene ^1G?-Term nur durch die Anordnung der acht 4_3- und zwei 5_1-Bahnen erklärt werden kann, wenn man nicht sehr unwahrscheinliche Konfigurationen zu Hilfe nehmen will; vergleichen wir jetzt die Lage aller tiefsten Terme, so scheint es uns bemerkenswert, daß die Anordnung von zehn 4_3-Bahnen den Grundterm stellt, daß dann die aus neun 4_3-Bahnen hervorgehenden Niveaus folgen, und daß als letztes das durch Wegnehmen zweier Elektronen aus N_3 entstandene Niveau erscheint (^1G?).

In Gruppe II (vgl. Fig. 1) haben wir vor allen Dingen die höheren Serienglieder zu $10 . 4_3$ ^1S und $9 . 4_3$, 5_1 ^3D, ^1D zu erwarten; an die Stelle von ^1S treten die Terme der Anordnung $9 . 4_3$, 5_3, nämlich ^3S, $^3\overline{P}$, ^3D, $^3\overline{F}$, ^3G, ^1S, $^1\overline{P}$, ^1D, $^1\overline{F}$, ^1G; daneben müssen jedesmal ^3D und ^1D ($9 . 4_3$, 6_1) vorhanden sein.

Für Gruppe III sind naturgemäß neun 4_3-, eine 5_2-Bahn anzunehmen; aus diesen Konfigurationen resultieren die Terme ^3P, $^3\overline{D}$, ^3F, ^1P, $^1\overline{D}$, ^1F. In der Tat sind unter den Termen α_2 bis μ_1 gerade die hierdurch geforderten j-Werte enthalten, wie man leicht sieht. Bemerkenswerterweise haben die Verfasser genau die eben angeschriebenen l-Werte für Gruppe III allein aus Intensitäten erschlossen[2]), ohne Heisenbergs Schematismus zu Hilfe zu nehmen; dennoch ist davon abgesehen worden, diese Klassifikation in Tabelle 1 anzugeben, da sie in manchen Fällen den Messungen von Beals widerspricht; wir glauben, daß die Entscheidung nur aus weiteren Zeemaneffektmessungen wird abgelesen werden können.

---

[1]) Eine Arbeit der Verff. über Pt wird demnächst erscheinen.

[2]) Wir fanden: $(\alpha_2, \delta_1, \eta_0) = {}^3P$, $(\gamma_4, \beta_3, \vartheta_2) = {}^3F$ (teilweise verkehrt) $(\zeta_3, \varepsilon_2, \varkappa_1) = {}^3\overline{D}$ (teilweise verkehrt), $\iota_3 = {}^1F$, $\lambda_2 = {}^1\overline{D}$, $\mu_1 = {}^1P$. Auch die oben angeschriebenen Terme von Gruppe II lassen sich zum größten Teil aus Intensitäten festlegen, dabei unterscheiden sich die Interkombinationen deutlich von den gewöhnlichen Kombinationen. Aus denselben Gründen wie oben lassen wir dennoch die Frage der l-Werte offen.

Die zwei Terme von Gruppe IV (ν, ξ) bilden wahrscheinlich den Anfang einer ganzen Reihe von Niveaus, die das nächste Serienglied zu Gruppe III darstellen.

Als Seriengrenzen der meisten Pd-Terme wird man die beiden Niveaus des verkehrten Dublett-D-Terms von Pd^+ anzusehen haben, den wir als Grundterm des Ions erwarten, da ja fast alle Terme von Pd aus Anordnungen mit neun 4_3-Bahnen und einem Leuchtelektron hervorgehen. Eine nähere Untersuchung [1]) für Gruppe II zeigt, daß $^3G_5$, $^3F_4$, $^3D_3$, $^3P_2$, $^3S_1$, $^1G_4$, $^1F_3$, $^1D_2$, $^1P_1$, $^1S_0$ gegen $^2D_3$, also gegen die tiefere Grenze konvergieren, während die übrigen $^3G_4$, $^3G_3$, $^3F_3$, $^3F_2$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^3P_1$, $^3P_0$ das höhere Niveau $^2D_2$ als Grenze haben. Bei höheren Seriengliedern müssen sich die Terme demnach im wesentlichen in zwei Scharen teilen. Die bisher gefundenen Niveaus liegen wohl zu tief, als daß sich eine sichere Entscheidung über die l-Werte mit Hilfe der Konvergenzgrenzen treffen ließe; das zuletzt Gesagte gilt um so mehr für Gruppe III und IV, als III das erste Serienglied $9 . 4_3$, 5_2 ist und IV vorerst nur zwei Niveaus enthält.

Das Spektrum als Ganzes betrachtet ist außerordentlich übersichtlich und einfach gebaut. Die Linienzahl des Pd ist wesentlich geringer als die der Analogen Ni und Pt. Ein Vergleich der Aufspaltungen in der Fe- und Pd-Reihe zeigt, daß in beiden Reihen vom Beginn der sogenannten Triaden an die Aufspaltungen stark ansteigen, während im übrigen Teil (K bis Fe, Rb bis Ru) die Zunahme wesentlich geringer ist. Die Terme in der Pd-Triade scheinen ebenso wie die der Fe-Triade verkehrt zu sein.

Dagegen haben die Grundterme der Fe- und Pd-Reihe durchaus nicht immer denselben l-Wert, und die zugehörigen Elektronenanordnungen sind auch nicht immer die gleichen. Wir wollen die Grundterme und die vermutlichen Konfigurationen der zwei Reihen untereinander schreiben [2]) (s. Tabelle S. 459).

---

[1]) Nach Hund, ZS. f. Phys. **34**, 296, 1925.

[2]) Literatur zur Fe-Reihe, vgl. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925. Für die Pd-Reihe: Rb, Sr, Fowler, Report, Paschen-Götze, Seriengesetze; Y und Y^+, W. F. Meggers, Journ. Wash. Acad. **14**, 419, 1924, Nr. 18, und **15**, 207, 1925, Nr. 10; Nb, W. F. Meggers, ebenda **14**, 442, 1924, Nr. 19 (dort ist auch der Grundterm des Zr angegeben); Mo, M. A. Catalán, An. Soc. Esp. **21**, 213, 1923, C. C. Kiess, Bur. Stand. 1923, Nr. 474; Ru, O. Laporte und W. F. Meggers, Science **61**, 635, 1925, und L. A. Sommer, Naturwissenschaften **13**, 840, 1925; Rh, L. A. Sommer, ebenda **13**, Heft 18, 1925.

In der Pd-Reihe nimmt bei Zr die Zahl der 4_3-Elektronen plötzlich um zwei zu, wächst dann regelmäßig an, um schließlich bei Pd sprunghaft in die volle Besetzungszahl von N_3 überzugehen. Doch sind die Übergänge nicht sehr schroff, wie eine nähere Betrachtung zeigt: Bei Y ist die Grundtermkonfiguration des Zr schon vorbereitet. Man sieht das daran, daß bei Y^+ die Konfiguration $2 . 4_3$ den zweittiefsten Term ^3F liefert. Bei Y selbst läßt sich der Schluß nicht nachprüfen, weil die zum Zr überleitende Konfiguration $2 . 4_3, 5_1$ den Term ^4F sehr tiefliegend gibt und die Lage des Quartettsystems relativ zum Dublettsystem nicht bekannt ist. Umgekehrt glauben wir schließen zu können, daß, gerade weil Zr $3 . 4_3, 5_1$ als Grundterm hat, der Term ^4F von Y relativ nahe an ^2D liegen wird. Hund[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß in der Fe-Reihe die Anordnungen $(n-2) . 3_3, 2 . 4_1$ und $(n-1) . 3_3, 4_1$ jeweils die tiefsten Terme geben; in der Fe-Reihe gibt die Konfiguration $(n-2) . 3_3, 2 . 4_1$ gewöhnlich den Grundterm und $(n-1) . 3_3, 4_1$ stellt dann jedesmal den zweittiefsten Term; umgekehrt sehen wir in der Pd-Reihe die Grundterme oft aus $(n-1) . 4_3, 5_1$ hervorgehen, während $(n-2) . 4_3, 2 . 5_1$ die nächsten tiefen Niveaus liefert. Man wird für Masurium aus den Nachbarelementen auf einen verkehrten ^6D-Term als Grundniveau schließen.

Die Magnetonenkurve der Palladiumreihe zeigt einen wesentlich anderen Verlauf als diejenige der Eisenreihe, da ja die Grundterme chemisch analoger Elemente in den zwei Reihen meist verschieden sind.

	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
l . . .	^2S	^1S	^2D	^3F	^4F	^7S	^6S	^5D	^4F	^3F
n_k . .	4_1	$2 . 4_1$	$3_3, 2 . 4_1$	$2 . 3_3, 2 . 4_1$	$3 . 3_3, 2 . 4_1$	$5 . 3_3, 4_1$	$5 . 3_3, 2 . 4_1$	$6 . 3_3, 2 . 4_1$	$7 . 3_3, 2 . 4_1$	$8 . 3_3, 2 . 4_1$

	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd
l . . .	^2S	^1S	^2D	^5F	^6D	^7S	^6D?	^5F	^4F	^1S
n_k . .	5_1	$2 . 5_1$	$4_3, 2 . 5_1$	$3 . 4_3, 5_1$	$4 . 4_3, 5_1$	$5 . 4_3, 5_1$	$6 . 4_3, 5_1$	$7 . 4_3, 5_1$	$(7 . 4_3, 2 . 5_1)$ oder $8 . 4_3, 5_1$	$10 . 4_3$

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. 33, 362, 1925.

Tabelle 4. Magnetische Momente der Fe- und Pd-Reihe.

Fe-Reihe	μ (Bohr)		Pd-Reihe
18 A	(0)	(0)	36 Kr
19 K	1	1	37 Rb
20 Ca	0	0	38 Sr
21 Sc	1,20	1,20	39 Y
22 Ti	1,33	0	40 Zr
23 V	0,60	1,67	41 Nb
24 Cr	6	6	42 Mo
25 Mn	5	(7)	43 Ma
26 Fe	6	7	44 Ru
27 Co	6	6	45 Rh
28 Ni	5	0	46 Pd
29 Cu	1	1	47 Ag
30 Zn	0	0	48 Cd

Spektroskopisch nicht nachgewiesene Werte sind eingeklammert.

Der Wert $\mu = 0$ bei Zr könnte eine abgeschlossene Schale vortäuschen; doch ist hier keineswegs $j = 0$ für den Grundterm, was der Anordnung $4 . 4_3$ entsprechen würde, es wird vielmehr zufällig der magnetische Aufspaltungsfaktor g zu Null.

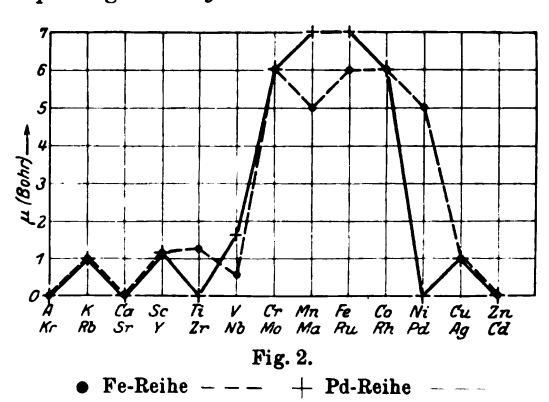


Fig. 2.

● Fe-Reihe — — — + Pd-Reihe — — —

Wir fügen ein Verzeichnis der klassifizierten Linien an; es umfaßt 189 Linien, das sind etwas mehr als 50 Proz. der von Exner-Haschek und Meggers veröffentlichten Wellenlängen. In Spalte 1 (Tabelle 5) stehen die Wellenlängen, auf das internationale System umgerechnet. Von λ 2235,30 bis λ 4497,66 sind die Werte von Exner und Haschek und Kayser benutzt worden, von da an bis zum roten Ende die Angaben von Meggers, das gleiche gilt für die Intensitäten (Spalte 2). Eingeklammerte Linienstärken stammen aus den Messungen von Exner-Haschek und Kayser, die übrigen sind aus Meggers' Arbeit entnommen. Im

Tabelle 5. Eingeordnete Linien des Pd-Bogenspektrums.

λ_{JA}	Int.	Absorpt. Int.	ν_{vac}	Bezeichnung	λ_{JA}	Int.	ν_{vac}	Bezeichnung
2235,30	(1)	—	44 721,4	$^3D_3-\xi_2$	4541,13	10	22 014,79	δ_1-r_1
54,33	(1)	20	44 345,3	$^3D_3-\nu_{3,2}$	52,91	4	21 957,85	δ_1-q_2
2296,53	(3)	5	43 530,5	$^3D_2-\xi_2$	4589,99	4	780,46	ι_3-a_2'
2316,49	(1)	—	43 155,5	$^3D_2-\nu_{3,2}$	4631,37	2, *h*	585,87	$\varepsilon_2-x_{2,3}$
2426,88	(2)	—	41 192,3	$^3D_1-\xi_2$	32,63	3	580,00	ε_2-w_2
47,92	(8 *R*)	100	40 838,7	$^1S_0-\mu_1$	4664,54	0	432,37	ε_2-u_1
2476,41	(8 *R*)	75	40 368,7	$^1S_0-\varkappa_1$	4700,12	1	270,12	$\varkappa_1-a_2'$
2551,01	(1)	—	39 188,5	$^1D_2-\nu_{3,2}$	08,06	2	234,27	$\varkappa_1-z_1$
2763,09	(15 *R*)	30	36 180,6	$^1S_0-\delta_1$	22,75	1	168,19	$\zeta_3-x_{2,3}$
2922,52	(10)	10	34 207,2	$^3D_3-\lambda_2$	24,01	6	21 162,54	{ ε_2-q_2
3002,66	(10)	10	33 294,2	$^3D_3-\iota_3$				{ ζ_3-w_2
21,74	(3)	—	083,9	$^3D_2-\mu_1$	61,88	3	20 994,25	ζ_3-t_4
27,91	(20)	20	33 016,5	$^3D_2-\lambda_2$	76,56	4	929,74	α_2-m_2
3065,31	(20)	10	32 613,8	$^3D_2-\varkappa_1$	88,18	20	878,97	α_2-l_3
3114,04	(30)	30	32 103,4	$^3D_2-\iota_3$	90,85	2	867,28	λ_2-a_2'
3218,86	(3)	—	31 057,0	$^3D_2-\vartheta_2$	4799,02	1	831,77	λ_2-z_1
42,69	(100*R*)	100	30 829,8	$^3D_3-\zeta_3$	4806,37	1	799,93	μ_1-a_2'
51,61	(30)	20	745,1	$^3D_1-\mu_1$	14,65	1	764,16	μ_1-z_1
58,77	(30)	30	677,6	$^3D_1-\lambda_2$	16,27	1	757,18	α_2-k_1
3287,24	(10)	5	412,0	$^3D_3-\varepsilon_2$	17,02	9	753,95	α_2-i_3
3302,11	(30*R*)	40	30 275,0	$^3D_1-\varkappa_1$	17,51	30	751,83	α_2-h_2
3373,00	(30*R*)	40	29 638,8	$^3D_2-\zeta_3$	4819,15	2	744,78	ζ_3-q_2
3404,59[1]	(100*R*)	200	363,8	$^3D_3-\gamma_4$	4919,87	8	320,09	η_0-u_1
21,23[1]	(50 *R*)	100	220,9	$^3D_2-\varepsilon_2$	4971,95	9	20 107,25	η_0-r_1
33,43	(20 *R*)	40	117,0	$^1D_2-\mu_1$	5063,40	10	19 744,08	ϑ_2-w_2
41,41	(20 *R*)	50	29 049,6	$^1D_2-\lambda_2$	5101,57	3	596,36	ϑ_2-u_1
60,74	(50 *R*)	75	28 887,3	$^3D_3-\beta_3$	07,43	1	573,88	β_3-o_4
81,16	(50 *R*)	60	717,9	$^3D_1-\vartheta_2$	10,81	15	560,94	β_3-n_3
3489,78	(15 *R*)	20	646,9	$^1D_2-\varkappa_1$	14,38	8	547,28	β_3-m_2
3516,94	(100*R*)	60	425,7	$^3D_2-\delta_1$	17,01	20	537,25	ϑ_2-s_3
53,09	(50 *R*)	50	28 136,5	$^1D_2-\iota_3$	27,71	7	496,49	β_3-l_3
3571,16	(20 *R*)	25	27 994,2	$^3D_1-\eta_0$	57,56	0	383,64	ϑ_2-r_1
3609,55[1]	(100*R*)	100	696,4	$^3D_2-\beta_3$	61,36	5	369,37	β_3-h_2
34,69[1]	(200*R*)	200	504,9	$^3D_3-\alpha_2$	5163,83	40	360,11	β_3-g_4
3690,34	(20 *R*)	10 *p*	27 090,1	$^1D_2-\vartheta_2$	5208,93	10	192,49	$\varepsilon_3-b_{2,3}'$
3718,91	(15)	4 *p*	26 882,0	$^3D_1-\varepsilon_2$	34,85	20	097,45	γ_4-o_4
3799,18	(10)	3 *p*	314,1	$^3D_2-\alpha_2$	38,41	2	084,48	γ_4-n_3
3832,30	(10)	3 *p*	26 086,6	$^3D_1-\delta_1$	56,17	10	19 019,98	γ_4-l_3
3894,19	(20)	5 *p*	25 672,1	$^1D_2-\zeta_3$	5294,15	7	18 883,53	γ_4-g_4
3958,63	(20)	2 *p*	25 254,1	$^1D_2-\varepsilon_2$	5312,57	12	818,08	δ_1-m_2
4087,37	(10)	—	24 458,8	$^1D_2-\delta_1$	45,10	10	703,54	$\iota_3-x_{2,3}$
4169,86	(5)	—	23 974,9	$^3D_1-\alpha_2$	46,79	2	697,63	ι_3-w_2
4212,95	(20)	3 *p*	729,6	$^1D_2-\beta_3$	61,72	2, *h*, *v*	645,54	δ_1-k_1
4251,49	(1)	—	23 514,6	η_0-z_1	62,69	15	642,18	δ_1-i_1
4358,58	(1 *u*)	—	22 936,7	β_3-t_4	63,26	4	640,19	δ_1-h_2
79,58	(1 *u*)	—	826,8	ϑ_2-a_2'	77,62	3	590,44	ι_3-v_2
4386,48	(2)	—	791,1	ϑ_2-z_1	5395,26	25	529,64	ι_3-t_4
4406,65	(4)	—	686,9	β_3-q_2	5406,59	5	490,91	ι_3-s_3
43,05	(3)	—	500,8	δ_1-y_0	27,69	4	418,95	α_2-e_2
73,46	(15)	—	347,1	$^1D_2-\alpha_2$	35,16	7	393,61	δ_1-f_1
4497,66	3	—	227,56	δ_1-u_1	59,16	2	312,77	$\varkappa_1-y_0$

[1] „Raies ultimes", Gramont, C. R. **171**, 1106, 1920.

Tabelle 5. (Fortsetzung.)

λ_{JA}	Int.	ν_{vac}	Bezeichnung	λ_{JA}	Int.	ν_{vac}	Bezeichnung
5472,67	1	18 267,54	$\alpha_2 - d_1$	6591,44	3	15 167,00	$\iota_3 - o_4$
5496,85	6	187,21	$\varkappa_1 - w_2$	6597,08	1	154,04	$\iota_3 - n_3$
5529,45	9	079,98	$\varkappa_1 - v_2$	6603,03	1	140,38	$\iota_3 - m_2$
41,88	1	039,44	$\varkappa_1 - u_1$	23,26	4	094,13	$\zeta_3 - e_2$
42,80	30	036,41	$\varepsilon_2 - n_3$	25,28	4	089,54	$\iota_3 - l_3$
47,02	20	18 022,70	$\varepsilon_2 - m_2$	62,80	4	15 004,56	$\varkappa_1 - p_0$
5562,70	3	17 971,91	$\varepsilon_2 - l_3$	81,56	3	14 962,44	$\iota_3 - h_2$
5600,62	2, *h*	850,23	$\varepsilon_2 - k_1$	85,71	2	953,16	$\iota_3 - g_4$
01,65	8	846,94	$\varepsilon_2 - i_1$	6686,79	3	950,74	$\alpha_2 - b_2$
02,29	2	844,90	$\varepsilon_2 - h_2$	6774,54	12	757,08	$^1G_4? - \iota_3$
03,00	4	842,64	$\mu_1 - y_0$	6784,52	50	735,37	$\alpha_2 - a_3$
08,02	7	826,68	$\varkappa_1 - r_1$	6833,42	8	629,92	$\varkappa_1 - m_2$
19,46	12	790,40	$\lambda_2 - x_{2,3}$	6878,35	2	534,38	$\mu_1 - p_0$
21,33	3	784,44	$\lambda_2 - w_2$	6914,98	2, *h*	457,38	$\varkappa_1 - k_1$
42,71	8	717,08	$\mu_1 - w_2$	16,56	9	454,08	$\varkappa_1 - i_1$
55,42	10	677,28	$\lambda_2 - v_2$	6917,56	2	451,99	$\varkappa_1 - h_2$
68,42	3	636,72	$\lambda_2 - u_1$	7016,44	8	248,32	$\eta_0 - d_1$
70,06	30	631,62	$\zeta_3 - o_4$	26,91	1	227,10	$\lambda_2 - m_2$
74,25	3	618,60	$\zeta_3 - n_3$	37,58	3	205,51	$\varkappa_1 - f_1$
77,07	1	609,85	$\mu_1 - v_2$	52,04	2	176,39	$\lambda_2 - l_3$
80,80	2	598,29	$\varepsilon_2 - f_1$	7060,29	5	159,83	$\mu_1 - m_2$
87,49	3	577,59	$\lambda_2 - s_3$	7115,84	3	14 049,12	$\lambda_2 - h_2$
90,14	8	569,41	$\mu_1 - u_1$	7149,11	6	13 983,90	$\mu_1 - i_1$
5695,08	20	554,14	$\zeta_3 - l_3$	7242,90	2	802,83	$\lambda_2 - f_1$
5736,62	12	427,04	$\zeta_3 - h_2$	7278,44	2	735,43	$\mu_1 - f_1$
37,65	4	423,91	$\{\lambda_2 - r_1$	7310,06	5	676,02	$\vartheta_2 - e_2$
39,68	7	417,75	$\{\zeta_3 - g_4$	68,14	15	568,20	$\beta_3 - b_2$
59,92	4	356,56	$\mu_1 - r_1$ $\vartheta_2 - b'_{2,3}$	7391,91	8	524,59	$\vartheta_2 - d_1$
5778,85	1	299,69	$\mu_1 - q_2$	7486,93	7	13 352,94	$\{\beta_3 - a_3$ $\{\delta_1 - c_2$
5868,14	2	17 036,44	$\beta_3 - e_2$	7763,99	12	12 876,45	$\gamma_4 - a_3$
5974,03	0	16 734,50	$\eta_0 - i_1$	7786,66	7	838,95	$\delta_1 - b_2$
6064,08	1	486,00	$\eta_0 - f_1$	7915,84	7	629,43	$\iota_3 - e_2$
6129,45	0	310,19	$\iota_3 - b'_{2,3}$	7961,04	4	557,72	$\varepsilon_2 - c_2$
30,59	8	307,15	$\delta_1 - e_2$	8132,85	6	292,42	$^1G_4? - \zeta_3$
70,94	5	200,53	$\vartheta_2 - n_3$	8300,81	5	12 043,70	$\varepsilon_2 - b_2$
76,15	5	186,83	$\vartheta_2 - m_2$	8353,54	2	11 967,69	$\varkappa_1 - d_1$
88,02	6	155,79	$\delta_1 - d_1$	8451,93	0	828,37	$\varepsilon_2 - a_3$
6195,61	2	136,01	$\vartheta_2 - l_3$	8532,67	2	716,45	$\lambda_2 - e_2$
6243,97	2	011,04	$\vartheta_2 - i_1$	81,99	2	649,10	$\mu_1 - e_2$
6244,78	1	16 008.97	$\vartheta_2 - h_2$	8599,06	2	625,98	$\zeta_3 - b_2$
6342,46	1	15 762,40	$\vartheta_2 - f_1$	8644,38	1	565,04	$\lambda_2 - d_1$
6444,89	2	511,88	$\varepsilon_2 - e_2$	8695,03	1	497,66	$\mu_1 - d_1$
6464,68	0	464,42	$\alpha_2 - c_2$	8761,34	2	11 410,66	$\zeta_3 - a_3$
6508,41	6	360,49	$\varepsilon_2 - d_1$	9234,02	1	10 826,55	$^1G_4? - \gamma_4$

violetten Gebiet haben wir noch die Intensitäten im Wasserfunken-Absorptionsspektrum (nach Meggers) hinzugeschrieben. *p* bedeutet „penultimate line“, *R* zeigt Selbstumkehr an; *h* = hazy, *v* = nach Violett verbreitert. Die zwei letzten Spalten geben Wellenzahlen ν_{vac} und die Termkombinationen, aus denen die Linien hervorgehen.

Herrn A. Sommerfeld schulden wir herzlichsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit. Den Herren v. Angerer und Joos sind wir für die freundliche Überlassung einer Pd-Absorptionsaufnahme zu tiefem Dank verpflichtet, desgleichen Herrn Meggers für die Wellenlängen- und Intensitätstabellen der Wasserfunkenabsorption, die er uns in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt hat. Ein Stipendium des International Education Board hat die vorliegende Arbeit ermöglicht (B.), wofür auch hier aufrichtiger Dank gesagt sei.

Madrid, Laboratorio de Investigaciones fisicas, 3. November 1925.

Über die Lichtzerstreuung in der Luft.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1925.)

In folgender Arbeit wird eine Berechnung der Lichtzerstreuung, durch Brechung, Reflexion und Totalreflexion des Lichtes an Staubteilchen unregelmäßiger Form, gegeben. Es wird gezeigt, daß die Lichtzerstreuung, welche für die untere Atmosphärenschicht gemessen werden kann, größtenteils auf die Streuung durch Staub und dergleichen zurückgeführt werden kann. Dabei erhält man eine quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

In einer früheren Arbeit „Über die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre“ [1]) habe ich gezeigt, daß, wenn das Licht auf Partikeln fällt, die größer als etwa die Wellenlänge des Lichtes sind, eine Lichtzerstreuung nicht nur durch Beugung, sondern auch durch Reflexion und Brechung eintreten kann. Wenn die Form der Partikeln eine unregelmäßige ist, so kann man annehmen, daß die Reflexion und Brechung nach allen Richtungen gleich möglich ist. Diese Annahme hat sich für Fälle diffuser Reflexion auch experimentell bestätigt [2]). Bei einer solchen Annahme erhält man folgende Formel:

$$J_r = \frac{a}{2} F(i, d) = a M. \tag{1}$$

wo

$$i = \frac{\pi - \Theta}{2},$$

$$d = \text{arc}\sin \frac{\sin i}{n};$$

Θ ist der Winkel zwischen den Richtungen des einfallenden und des reflektierten Lichtes, J_r die Intensität des reflektierten Lichtes, a eine Konstante und n der Brechungskoeffizient; $F(i, d)$ entspricht dabei den Fresnelschen Formeln für Reflexion unpolarisierten Lichtes.

Für die Intensität J'_d des zweimal, beim Eintritt und beim Austritt aus der Partikel, gebrochenen Lichtes erhält man folgendes:

$$J'_d = b \int_{-\pi}^{+\pi} \left[1 - \frac{1}{2} F(i', d')\right]\left[1 - \frac{1}{2} F(i'', d'')\right] d\Theta' = b N_1; \tag{2}$$

---

1) ZS. f. Phys. **34**, 49, 1925.

2) G. I. Pokrowski, ebenda **30**, 66, 1924; Hans Schulz, ebenda **31**, 496, 1925.

hier ist
$$\Theta' + \Theta'' = \Theta; \quad (3)$$
$$i' - d' = \Theta';$$
$$d' = \arcsin \frac{\sin i'}{n};$$
$$i'' - d'' = \Theta'';$$
$$d'' = \arcsin \frac{\sin i''}{n};$$

und b eine Konstante. Θ' bedeutet die Ablenkung des Lichtes nach der ersten und Θ'' nach der zweiten Brechung [1]).

Es kann geschehen, daß das einmal gebrochene Licht vor dem Austritt aus der Partikel noch eine Innenreflexion erleidet (auf mehrmalige Reflexion wird in erster Annäherung verzichtet).

Um die Intensität J_g' dieses Lichtes in Abhängigkeit von Θ zu berechnen, wenden wir uns zu Fig. 1. Ist die Ablenkung eines elementaren

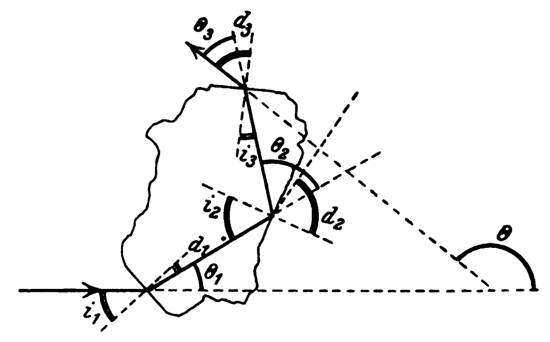


Fig. 1.

Strahles beim Eintritt in die Partikel Θ_1, so wird die entsprechende Intensität proportional
$$1 - \tfrac{1}{2} F(i_1\, d_1)$$
sein, wobei
$$i_1 - d_1 = \Theta_1$$
und
$$i_1 = \arcsin [(\sin d_1)\, n].$$

Nach der Innenreflexion wird die Intensität des Elementarstrahls proportional [2])
$$[1 - \tfrac{1}{2} F(i_1\, d_1)] \cdot \tfrac{1}{2} F(i_2\, d_2)$$

---

[1]) Auf die Berücksichtigung der Polarisation nach der ersten Brechung wird verzichtet. Der dadurch entstehende Fehler für J_d' ist in unserem Falle kleiner als 1 Proz.

[2]) Es wird auch hier angenommen, daß die Möglichkeit der Reflexion für alle Richtungen die gleiche ist.

sein, wo

$$i_2 = \frac{\pi - \Theta_2}{2}$$

und

$$d_2 = \arc \sin [(\sin i_2)\, n];$$

Θ_2 bedeutet hier den entsprechenden Ablenkungswinkel.

Schließlich wird jeder Elementarstrahl aus der Partikel austreten. Dabei wird seine Intensität proportional

$$[1 - \tfrac{1}{2} F(i_1 d_1)] \cdot \tfrac{1}{2} F(i_2 d_2) \cdot [1 - \tfrac{1}{2} F(i_3 d_3)]$$

sein, wo

$$d_3 - i_3 = \Theta_3$$

und

$$d_3 = \arc \sin [(\sin i_3)\, n].$$

Außerdem gilt, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist:

$$\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 = \Theta. \tag{4}$$

Also können wir bei konstantem Θ, Θ_1 und Θ_2 verschiedene Werte von $-\pi$ bis $+\pi$ annehmen; dann kann man immer den Wert von Θ_3 aus der Formel (3) finden. Dementsprechend erhalten wir für die gesamte Intensität J'_g bei gegebenem Θ folgenden Ausdruck:

$$J'_g = c \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} [1 - \tfrac{1}{2} F(i_1 d_1)] \cdot \tfrac{1}{2} F(i_2 d_2) \cdot [1 - \tfrac{1}{2} F(i_3 d_3)]\, d\Theta_1\, d\Theta_2 = c P_1, \tag{5}$$

wo c eine Konstante ist. Es muß hier bemerkt werden, daß bei der Ableitung der Formel (5) nur solche Fälle berücksichtigt sind, in welchen die Strahlen in der Partikel sich immer in einer Fläche fortpflanzen. Wenn man auch andere Fälle berücksichtigt, was allerdings zu komplizierten Verhältnissen führen würde, so wird man einen größeren Gradienten von J'_g bzw. J'_d mit Θ erhalten, was eine einfache Betrachtung zeigen kann.

Bezeichnet man in diesem Falle durch ψ bzw. ψ_1 und ψ_2 den Winkel zwischen den Flächen, in welchen die Strahlen nach der ersten und zweiten Brechung, bzw. erster Brechung und Innenreflexion, und Innenreflexion und zweiter Brechung sich fortpflanzen, so erhält man statt der Formeln (3) und (4) folgende[1]):

$$\Theta = \arc \cos (\sin \Theta' \sin \Theta'' \cos \psi - \cos \Theta' \cos \Theta'') \tag{6}$$

und

$$\Theta = \arc \cos (\sin \varphi \sin \Theta_3 \cos \psi_2 - \cos \varphi \cos \Theta_3), \tag{7}$$

wo

$$\varphi = \arc \cos (\sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \cos \psi_1 - \cos \Theta_1 \cos \Theta_2).$$

[1]) Entsprechend den Gesetzmäßigkeiten der sphärischen Trigonometrie.

Die Winkel ψ, ψ_1 und ψ_2 können beliebige Werte zwischen $+\frac{\pi}{2}$ und $-\frac{\pi}{2}$ annehmen. Demnach erhalten wir statt der Formeln (2) und (5) entsprechend:

$$J_d = b\int_{-\pi}^{+\pi}\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}[1-\tfrac{1}{2}F(i', d')][1-\tfrac{1}{2}F(i'', d'')]\,d\Theta'\,d\psi = b\,N; \qquad (8)$$

und

$$J_g = c\int_{-\pi}^{+\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}[1-\tfrac{1}{2}F(i_1 d_1)]\cdot\tfrac{1}{2}F(i_2 d_2)$$
$$\cdot[1-\tfrac{1}{2}F(i_3 d_3)]\,d\Theta_1\,d\Theta_2\,d\psi_1\,d\psi_2 = c\,P. \qquad (9)$$

Da diese Integrale aber schwer zu berechnen sind, habe ich in erster Annäherung angenommen[1]), daß die Intensität des zerstreuten Lichtes

$$J = J_r + J_d' + J_g' \qquad (10)$$

ist. Also:

$$J = a\,M + b\,N_1 + c\,P_1 \qquad (11)$$

oder

$$J = a'\,M + b'\,N_1' + c'\,P_1', \qquad (12)$$

wo N_1' und P_1' relative Werte der entsprechenden Integrale sind. Diese mit Hilfe der Simpsonschen Formel berechneten Werte geben die Tabelle 1 und Fig. 2.

Tabelle 1.

$\Theta =$	0	10	20	30	40	60	90	113	135	158	180°
M . .	1,00	0,66	0,42	0,26	0,18	0,09	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05
N_1' . .	1,00	0,96	0,85	0,69	0,53	0,23	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
P_1' . .	1,00	1,00	1,00	1,00	0,96	0,86	0,67	0,50	0,31	0,16	0,06

Um die Richtigkeit unserer theoretischen Betrachtungen zu prüfen, wurden Messungen der Lichtzerstreuung in Zimmerluft ausgeführt, die sicherere Ergebnisse geben können als die Messung der Strahlung der gesamten Atmosphärenschicht.

In einem großen schwarz gestrichenen Zimmer wurde mit Hilfe eines Kondensors von einer Bogenlampe ein starkes paralleles Lichtbündel erzeugt. Die Helligkeit der durch dieses Lichtbündel beleuchteten Luft wurde für verschiedene Winkel Θ mit einem Weberschen Photometer gemessen. Das optische System dieses Photometers war zur Erzeugung möglichst großer Lichtstärke geändert. Bei den Messungen wurde ein

[1]) Eine derartige Annahme wäre ohne Annäherung im Falle faden- oder stabartiger Struktur der lichtstreuenden Teilchen richtig.

blaugrünes Lichtfilter benutzt, dessen Durchlässigkeitsvermögen D [1]) für verschiedene Wellenlängen λ (in mμ) die Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2 (Fig. 3).

$\lambda =$	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550	560	580	600	650	700
D	0,035	0,050	0,073	0,106	0,129	**0,142**	0,139	0,128	0,113	0,087	0,065	0,029	0,007	0,000	0,000

Die Helligkeit H der durch parallele Strahlen beleuchteten Luft ist eine Funktion des Winkels Θ und der Dicke der leuchtenden Schicht, die sich proportional $\frac{1}{\sin \Theta}$ ändert.

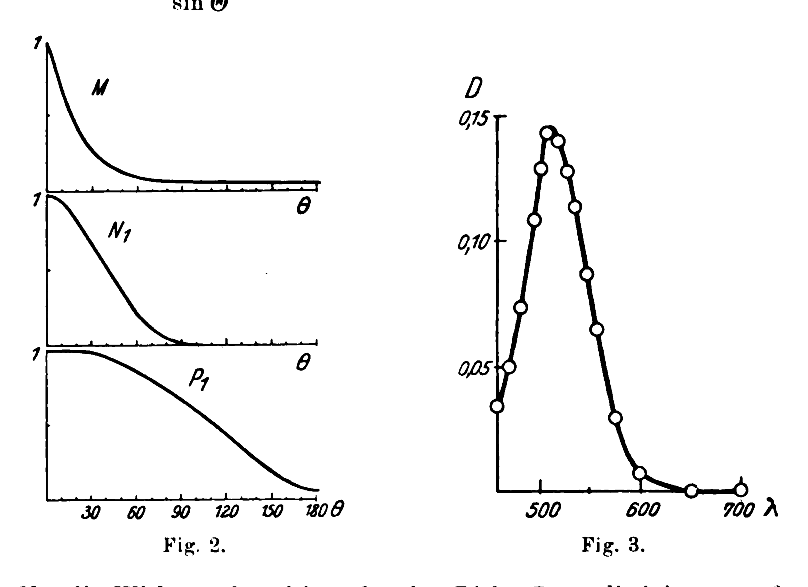


Fig. 2. Fig. 3.

Um die Wirkung der sich ändernden Dicke L zu eliminieren, muß man die Abhängigkeit zwischen H und L kennen. In einer anderen Arbeit [2]) habe ich gezeigt, daß:

$$H = H_0 (1 - e^{-kL}) \tag{13}$$

ist: H_0 und k sind hier Konstanten.

Da in unserem Falle L relativ klein ist, so kann man erwarten, daß die Formel (13) in eine annähernd lineare Gleichung übergeht. Um dies zu prüfen, wurden Messungen von H bei verschiedenen L vorgenommen. Die Ergebnisse sind für zwei verschiedene Θ in Tabelle 3 gegeben. H ist in willkürlichen Einheiten gemessen, die so gewählt

[1]) Mit Hilfe eines Spektrophotometers gemessen.

[2]) ZS. f. Phys. **34**, 496, 1925.

sind, daß Punkte, die den beiden Θ entsprechen, sich auf eine und dieselbe Gerade legen. Die beobachteten Werte von H sind ein Mittel aus zwei bis acht Messungen. Die berechneten Werte von H sind aus einer Formel der folgenden Art erhalten:

$$H = 0{,}18\,L,$$

L ist in Zentimetern gemessen.

Tabelle 3.

	$\Theta = 150^0$					$\Theta = 25^0$				
$L =$	1,5	3,0	4,5	7,5	9,5	5	10	14	15	18
H beob.	0,34	0,54	0,90	1,51	1,70	1,08	1,88	2,55	2,64	3,26
H ber.	0,27	0,54	0,81	1,35	1,71	0,90	1,80	2,52	2,70	3,24
Differenz	+ 0,07	0,00	+ 0,09	+ 0,14	− 0,01	+ 0,18	+ 0,08	+ 0,03	− 0,06	+ 0,02

Obwohl größere Schwankungen vorhanden sind, weisen doch die Punkte in Fig. 4 keine systematische Abweichung von der Geraden auf.

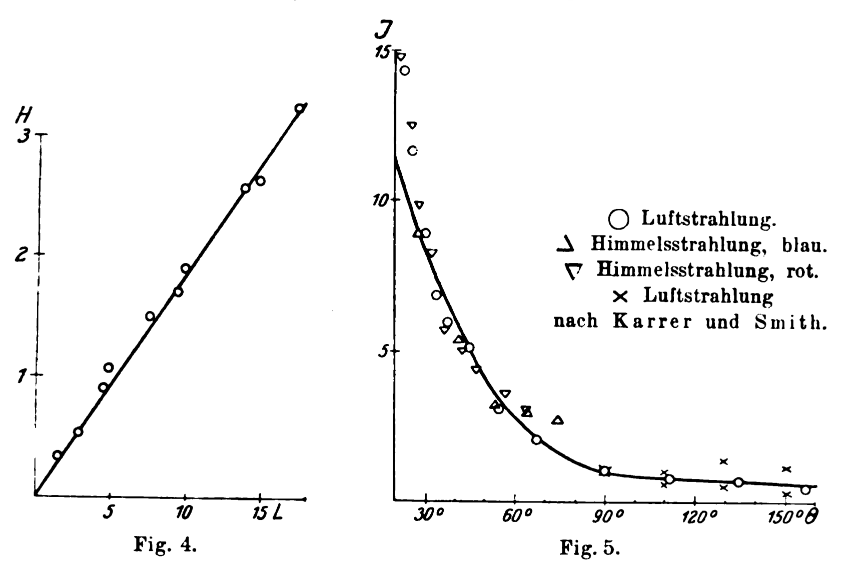


Fig. 4. Fig. 5.

Der große Beobachtungsfehler kann durch die Inhomogenität des Lichtbündels erklärt werden. Nach dem Gesagten kann man annehmen, daß H proportional L ist. Daraus folgt aber, daß:

$$J = m\,H \sin\Theta \qquad (14)$$

ist, wo m eine Konstante bedeutet.

Da m unbekannt ist, so erlaubt Formel (14) in unserem Falle vorläufig nur relative Werte von J zu erhalten. Die Tabelle 4 gibt uns

die relativen Werte von J (bei $\Theta = 0^0$ ist $J = 1$) in drei Messungsreihen als ein Mittel von je vier bis acht unabhängigen Messungen.

Tabelle 4.

$a' = 10; \quad b' = 8; \quad c' = 0,3.$

$\Theta =$	21	23	26	30	34	38	45	55	68	90	113	135	158^0
1. J beob.	—	—	—	—	—	—	5,4	—	—	1,0	—	0,8	—
2. J beob.	—	12,5	—	—	—	—	5,0	—	2,1	1,0	0,8	0,6	0,4
3. J beob.	30,1	16,1	11,6	8,9	6,8	5,9	5,1	3,0	2,0	—	—	—	—
Mittel	30,1	14,3	11,6	8,9	6,8	5,9	5,2	3,0	2,1	1,0	0,8	0,7	0,4
J ber. . .	11,0	10,4	9,5	8,2	7,3	6,5	5,3	3,4	2,2	0,9	0,7	0,6	0,5
Differenz	**+19,1**	**+8,9**	**+2,1**	+0,7	−0,5	−0,6	−0,1	−0,4	−0,1	+0,1	+0,1	+0,1	−0,1

Wie aus dieser Tabelle und aus Fig. 5 ersichtlich ist, haben wir hier eine Übereinstimmung zwischen der Luftstrahlung und berechneter „Staubstrahlung" von etwa $\Theta = 30^0$. Bei kleineren Θ haben wir dagegen eine bedeutende Vergrößerung von J beob. im Vergleich mit J ber., was dadurch erklärt werden kann, daß statt der Formel (10) die angenäherte Formel (12) angenommen ist. Auch eine Überlagerung von Beugungsstrahlung ist hier nicht ausgeschlossen. In Fig. 5 sind noch die Punkte eingetragen, die der Himmelsstrahlung entsprechen und aus Tabellen 2 und 3 meiner schon erwähnten Arbeit „Über die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre" entnommen sind. Dabei sind die Werte für Rot mit 33 und diejenigen für Blau mit 15 multipliziert, damit die Punkte auf dieselbe Kurve fallen. Im ganzen erhalten wir eine Übereinstimmung zwischen Himmels- und „Staubstrahlung" bis etwa $\Theta = 55^0$; weiter ist die Himmelsstrahlung relativ stärker, was auf Molekularstreuung, die besonders in höheren Atmosphärenschichten stattfindet und die blaue Farbe des Himmels bedingt, zurückzuführen ist.

Außer diesen Punkten sind noch in Fig. 5 Punkte eingetragen, die Zahlen entsprechen, welche nach Messungen von Karrer und Smith[1]) berechnet sind. Karrer und Smith haben die Helligkeit eines Scheinwerferstrahls in Luft gemessen. Da die Beobachtungsverhältnisse hier nicht konstant waren, so weisen die Zahlen größere Schwankungen auf. Entsprechende Werte von J gibt die Tabelle 5.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, weisen auch diese Punkte keine systematische Abweichung von der theoretischen Kurve auf.

[1]) E. Karrer und U. M. Smith, Journ. Amer. Opt. Soc. 7, 1211, 1923, dieser Arbeit ist ein ausführliches Literaturverzeichnis beigefügt.

Tabelle 5.

$\Theta =$	90	110	130	150	170°	
J beob.. . .	1,0	0,6	0,5	0,3	0,1	1. Messungsreihe
J beob.. . .	1,0	1,0	1,4	1,2	0,6	2. „

Um die Größenordnung der angegebenen Werte von J bzw. H anzugeben, wurde die Helligkeit der leuchtenden Luftschicht (etwa 7,5 cm dick) bei $\Theta = 90^0$ mit der Helligkeit einer Rußschicht (Einfallswinkel und Reflexionswinkel gleich 45°) verglichen. Die Messung ergab für dies Verhältnis die Zahl 0,0034; von dieser Zahl ausgehend, erhält man für die Helligkeit der erwähnten Luftschicht, relativ zur Helligkeit einer ideal weißen matten Oberfläche, etwa den Wert $4 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert ist nicht besonders konstant, da er vom Staubgehalt der Luft abhängig ist.

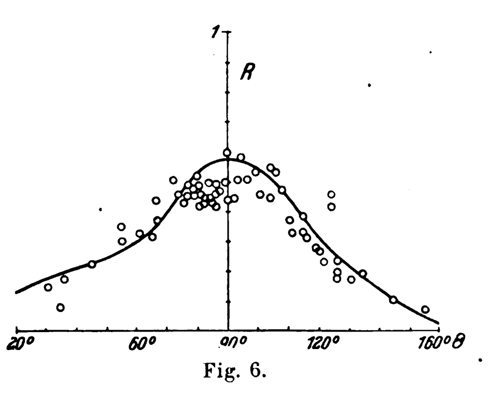


Fig. 6.

Außer dem Zusammenhang zwischen J und Θ kann man aus den theoretischen Ergebnissen dieser Arbeit auch die Abhängigkeit zwischen der relativen Menge polarisierten Lichtes R in den zerstreuten Strahlen und Θ feststellen. Nach Fresnel erhält man für die relative Polarisation R_1 der Komponente M folgende Formel:

$$R_1 = \frac{\frac{\sin^2(i-d)}{\sin^2(i+d)} - \frac{\operatorname{tg}^2(i-d)}{\operatorname{tg}^2(i+d)}}{\frac{\sin^2(i-d)}{\sin^2(i+d)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i-d)}{\operatorname{tg}^2(i+d)}}. \tag{15}$$

Nimmt man an, daß die Komponenten N_1' und P_1' bei allen Θ unpolarisiert bleiben [1]), so erhalten wir aus Formel (12):

$$R = \frac{a' M R_1}{a' M + b' N_1' + c' P_1'}. \tag{16}$$

In Tabelle 6 sind die nach dieser Formel berechneten Zahlen ($a' = 10$; $b' = 8$; $c' = 0,3$) für verschiedene Θ zusammengestellt.

---

1) Diese Annahmen gelten nur sehr angenähert. Wie eine einfache Betrachtung zeigt, muß die Komponente N_1' eine negative Polarisation von einigen Prozent haben. Doch kann dieser Umstand die Werte von R in der Nähe des Maximums nicht stark beeinflussen (Fehler hier $<$ 1 Proz.).

Tabelle 6.

$\Theta =$	30	60	90	120	150°
R ber. . . .	0,18	0,30	0,57	0,31	0,07

In Fig. 6 ist die nach diesen Zahlen konstruierte Kurve mit den Beobachtungsergebnissen, die von Karrer und Smith[1]) für Scheinwerferstrahlen erhalten sind, verglichen. Die Übereinstimmung kann vorläufig als befriedigend angenommen werden.

Würde man statt der Reflexion und Brechung die Beugung als Ursache der Lichtstreuung annehmen, so müßte man bei kleineren Partikeln für den maximalen Wert von R bei $\Theta = 90^0$ Eins erhalten. Bei größeren Partikeln würden aber zahlreiche Minima und Maxima auftreten, wie es Blumer bezeichnet hat[2]). Das lehrt, daß hier wirklich die Reflexion eine bedeutende Rolle spielt.

Zusammenfassung.

1. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgt, daß, was Polarisation und Intensität des zerstreuten Lichtes anbetrifft, die Streuung des Lichtes in der Luft vollständig auf Reflexion und Brechung an größeren Partikeln unregelmäßiger Form zurückgeführt werden kann.

2. Das bedeutet aber durchaus nicht, daß wir in Wirklichkeit hier nur „Staubstrahlung" haben. Das Ziel dieser Arbeit ist nur zu zeigen, daß bei der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre immer diese „Staubstrahlung" zu berücksichtigen ist.

3. Um die Frage zu beantworten, welcher Teil der gesamten Atmosphärenstrahlung in jedem gegebenen Falle durch größere Partikeln zerstreut wird, muß man außer der Polarisation und Intensitätsverteilung des gestreuten Lichtes z. B. auch die Farbe dieses Lichtes berücksichtigen.

Zum Schluß fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. N. E. Uspenski, Direktor des Physikalischen Instituts der Moskauer Technischen Hochschule, in welchem diese Arbeit ausgeführt ist, meinen besten Dank auszusprechen.

Physikal. Inst. d. Moskauer Technischen Hochschule, Oktober 1925.

[1]) l. c.
[2]) Hans Blumer, ZS. f. Phys. 32, 119, 1925.

Zur Theorie der Gravitation.

Von W. Laschkarew in Kiew.

(Eingegangen am 19. November 1925.)

Das Einsteinsche Äquivalenzprinzip kann vom Standpunkte einer Äthertheorie befriedigt werden, wenn man beschleunigte Ätherströmungen zuläßt. Es werden alle Folgerungen der Einsteinschen Gravitationstheorie in elementarer Weise durch Verbindung der speziellen Relativitätstheorie mit der obigen Hypothese abgeleitet.

Einstein hat in seiner Theorie auf die Möglichkeit hingewiesen, die Gravitationskräfte als Inertialkräfte zu betrachten.

Aus dieser Grundannahme erhält Einstein seine Gravitationstheorie, indem er das Newtonsche Potential als Maß für die Krümmung des Raumes einführt und dieses durch den metrischen Tensor ausdrückt, während der totale Impuls-Energietensor der Dichte der Materie gleichgesetzt wird.

Im vorliegenden Aufsatz soll ein natürlicher Mechanismus der Gravitation vorgeschlagen werden, aus welchem alle Folgen der Einsteinschen Theorie in elementarer Weise abgeleitet werden können.

Vom Standpunkte eines Anhängers der Äthertheorien im Sinne H. A. Lorentz' werden die Trägheitserscheinungen als Rückwirkungen des elektromagnetischen Feldes auf beschleunigte Ladungen erklärt.

Dabei wird das Feld in einem ruhenden Äther lokalisiert. Die Trägheit stellt sich bei einer Beschleunigung gegenüber dem Äther ein. Natürlich können wir nicht beurteilen, was sich beschleunigt bewegt — der Äther oder der Körper.

Der Lorentzsche Äther wird gewöhnlich aufgefaßt als etwas Ganzes, dessen Teile gegenseitig unverschiebbar sind. Wir lassen diese Auffassung fallen und werden im vorliegenden Aufsatz jedem Ätherteile eine gewisse Geschwindigkeit zuschreiben.

Setzen wir nach Einstein die Kräfte der Gravitation und der Trägheit gleich, so müssen wir vom Standpunkte der Äthertheorie annehmen:

Wenn auf einen Körper die Gravitationskraft einwirkt, so bedeutet dies, daß der Körper sich beschleunigt gegenüber dem Äther bewegt. Wenn dabei der Körper gegenüber dem Gravitationszentrum ruht, so muß der Äther gegenüber demselben Gravitationszentrum

sich beschleunigt bewegen. Die Beschleunigung eines Ätherelementes muß der Beschleunigung des Körpers im gegebenen Punkte gleich sein, was nach dem Newtonschen Gesetz ergibt:

$$j = -\frac{\varkappa M}{r^2}. \tag{1}$$

Die Geschwindigkeit eines Ätherelementes wird aus der Gleichung bestimmt:

$$j = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dr} \cdot \frac{dr}{dt} = v\frac{dv}{dr},$$

was zusammen mit (1) ergibt:

$$v\frac{dv}{dr} = -\frac{\varkappa M}{r^2},$$

woraus

$$v^2 = \frac{2\varkappa M}{r} + h$$

folgt.

Die Geschwindigkeit nimmt mit der Entfernung ab. Wir wollen sie in der Unendlichkeit gleich Null setzen und erhalten:

$$v = \pm\sqrt{\frac{2\varkappa M}{r}}. \tag{2}$$

Aus dieser Formel ergibt sich, daß die nachfolgenden Ätherelemente denselben Punkt mit der gleichen Geschwindigkeit durcheilen.

Wir wählen ein Koordinatensystem, gebunden mit einem im Felde herausgeschnittenen Raumelement dw von so kleinen Abmessungen, daß die Geschwindigkeit v innerhalb dieses Raumelementes als konstant betrachtet wird. Dies System besitzt gegenüber dem Äther die konstante Geschwindigkeit v, und die Erscheinungen in ihm können auf Grund des speziellen Relativitätsprinzips berechnet werden, was vom Standpunkte der Äthertheorie in folgender Weise ausgedrückt wird:

In einem System, welches sich gegenüber dem Äther mit der Geschwindigkeit v bewegt, werden die Längen verkürzt und die Zeiten verlängert im Verhältnis

$$\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

vom Standpunkte eines gegenüber dem Äther ruhenden Beobachters.

Deshalb soll vom Standpunkte eines gegenüber dem Äther ruhenden Beobachters (d. h. eines, welcher sich entweder in der Unendlichkeit befindet oder aus der Unendlickeit frei fällt) in jedem Punkte des

Gravitationsfeldes eine Längenverkürzung und Zeitverlängerung auftreten im Verhältnis

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2\varkappa M}{c^2 r}}}.$$

Folglich erscheinen die Inertial-Gravitationskräfte wegen der Beschleunigung des Körpers gegenüber den Ätherelementen, in welchen sich das elektromagnetische Feld unseres Körpers in jedem Augenblick befindet, und gleichzeitig wird durch die Geschwindigkeit unseres Körpers gegenüber dem Ätherstrome eine Maßstabveränderung vom Standpunkte des ruhenden Beobachters hervorgerufen.

Wir führen die Bezeichnung $\alpha = \frac{2\varkappa M}{c^2}$ ein, wobei α den Gravitationsradius des allgemeinen Relativitätsprinzips darstellt, und erhalten

$$f = \sqrt{1 - \frac{\alpha}{r}}. \tag{3}$$

Die Trägheitsbewegung wird als die kürzeste Trajektorie in Raum und Zeit bestimmt, was in der Minkowski-Welt bei Abwesenheit von Kräften eine vierdimensionale Gerade ergibt. In unserer Welt entspricht ihr eine geradlinige, gleichmäßige Bewegung.

Da die Maßstäbe des Raumes und der Zeit in verschiedenen Punkten des Gravitationsfeldes verschieden sind, so ist eine durch sie gemessene vierdimensionale Gerade kein kürzester Weg mehr. Folglich bleibt die Trägheitsbewegung in einem Gravitationsfelde keine geradlinige gleichmäßige Bewegung.

Die Bedingung des kürzesten Weges wird bekanntlich formuliert:

$$\delta \int ds = 0. \tag{4}$$

Für einen gegenüber dem Äther ruhenden Beobachter wird das Element ds in Polarkoordinaten wie folgt ausgedrückt:

$$ds^2 = dr^2 + r^2 (d\varphi^2 + \sin^2\varphi \, d\vartheta^2) - c^2 dt^2.$$

In den Ortsmaßstäben wird dieser Ausdruck in folgender Weise transformiert:

Das zweite und das dritte Glied bleiben unverändert, weil diese Verschiebungen unter einem geraden Winkel zur Äthergeschwindigkeit erfolgen; das erste Glied als gemessen mit einem verkürzten Zentimeter, welches gleich ist

$$\sqrt{1 - \frac{\alpha}{r}},$$

erhält einen größeren Betrag; das letzte Glied, gemessen mit einer verlängerten Ortssekunde, welche gleich ist

$$\frac{1}{\sqrt{1-\frac{\alpha}{r}}},$$

erhält einen kleineren Betrag.

Schließlich finden wir

$$ds^2 = \frac{dr^2}{f^2} + r^2 (d\varphi^2 + \sin^2\varphi \, d\vartheta^2) - c^2 f^2 \, dt^2. \tag{5}$$

Dies ist die Formel, welche in der Einsteinschen Theorie abgeleitet wird. In Verbindung mit der Formel (4) ergibt sie alle die bekannten Folgerungen der Einsteinschen Gravitationstheorie:

1. Veränderung der Lichtgeschwindigkeit im Gravitationsfelde.
2. Ablenkung eines Lichtstrahles im Gravitationsfelde.
3. Perihelbewegung des Merkurs.
4. Die Massenvergrößerung im Gravitationsfelde hätten wir auch früher erhalten können nach der bekannten Formel

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{\alpha}{r}}}. \tag{6}$$

Die Formel (6) ergibt die „transversale“ Masse im Gravitationsfelde; die „longitudinale“ (radiale) Masse wird nach der bekannten Formel:

$$m_e = \frac{m_0}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{3/2}} = \frac{m_0}{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{3/2}}$$

erhalten.

5. Die Rotverschiebung der Spektrallinien ist von uns schon gefunden worden in der Form der Verlängerung der Sekunde.

Es folgt aus unserer Theorie unter anderem auch eine Möglichkeit der Existenz von Gravitationsfeldern bei Abwesenheit von materiellen Körpern im Falle z. B. von Wirbelbewegungen im Äther. Es ist aber nicht möglich, diese Bewegungen sowie die Geschwindigkeit der Ausbreitung der Gravitation ohne besondere Annahmen über die Natur des Äthers zu studieren. Im vorliegenden Aufsatz wollen wir davon Abstand nehmen.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Kiewer Physikalischen Forschungskatheders, Herrn Prof. Dr. A. Goldmann, sowie Herrn Prof. Dr. L. Kordysch für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen Dank auszusprechen.

Kiew, Physikalisches Forschungskatheder.

Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. II.

Von **H. Schüler** und **K. L. Wolf** in Potsdam.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1925.)

An Hand neuer Experimente wird gezeigt, daß das kontinuierliche Wasserstoffspektrum unabhängig von der Elektronenanregung durch Stöße zweiter Art angeregt wird, sobald nur die Resonanzpotentiale der zur Anregung benutzten Elemente größer als 2,9 Volt (Ca) sind. Gleichzeitig ergibt sich eine Abhängigkeit des kurzwelligen Endes des kontinuierlichen Spektrums von der Größe der betreffenden Resonanzpotentiale. Im Anschluß hieran und an frühere Experimente, die die Abhängigkeit der Intensität des kontinuierlichen Spektrums vom elektrischen Felde zeigen, wird dieses als ein Wiedervereinigungsspektrum zweier unangeregter Atome im elektrischen Felde gedeutet. Dieser Deutung ordnen sich die experimentellen Befunde ein. Eine Beziehung, die sich zwischen der langwelligen Grenze des kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektrums ergibt, ist bestätigt.

Einleitung. Chemische Wirkungen des Lichtes sind bereits sehr lange bekannt. Aber erst Einstein[1]) konnte auf Grund der Quantentheorie einen Weg zeigen, der zu einer befriedigenden Lösung zu führen scheint. Eine Reihe von chemischen Umsetzungen beruht auf der Absorption von Strahlung, und eine Anzahl von Arbeiten scheint zu zeigen, daß, wofern das absorbierte Quantum größer ist als die zur Zersetzung einer gegebenen Molekel nötige Energie, das Lichtquant die Molekel dissoziieren kann, sei es nun in zwei normale[2]) oder in ein normales und ein angeregtes Atom.

Im einfachsten Falle, dem des Wasserstoffs, zeigt sich folgendes: Die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs ist, wenigstens annähernd, bekannt. Der Wasserstoff zeigt aber in dem Frequenzgebiet, das dieser Energie entspricht, keine Absorption. Ebenso fehlen bei den Elektronenstoßversuchen die diesbezüglichen unelastischen Stöße. Daraus ist ersichtlich, daß weder Strahlung noch Stöße erster Art den Wasserstoff in zwei normale Atome zerlegen. Dagegen ist die dissoziierende Wirkung von Stößen zweiter Art experimentell[3]) erwiesen. Die bei diesen Versuchen umgesetzte Energie (Hg 2536) ist nicht viel größer als die

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905.

[2]) Zusammenfassendes Referat siehe E. Warburg, Naturwissensch. **12**, 1058, 1924. Über Einwände gegen die von Nernst-Warburg vertretene Auffassung siehe O. Stern und M. Volmer, ZS. f. wiss. Phot. **19**, 275, 1920.

[3]) G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922.

Dissoziationsarbeit, so daß hier wegen der Größe der ersten Anregungsstufe des atomaren Wasserstoffs (10,1 Volt) sicher nur unangeregte Atome entstehen.

Weiterhin war aber ein Zerfall des Wasserstoffmoleküls in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom durch Stöße erster Art (etwa 13 Volt) bereits bisher als nahezu gesichert anzusehen und konnte erst in allerletzter Zeit [1]) durch eine besondere experimentelle Untersuchung bestätigt werden. Die an sich schon naheliegende Annahme, daß Licht entsprechender Frequenz dieselbe Wirkung hervorruft, wird durch die Erscheinungen der Absorption und Dispersion[2]) bestätigt. Ein analoges Verhalten gegen Strahlung zeigen die Halogene.

Man kann also, wenigstens für homöopolare Moleküle, neben der Dissoziation durch Stöße zweiter Art (nachgewiesen beim Wasserstoff für den Zerfall in zwei unangeregte Atome) und durch Stöße ersterArt (nachgewiesen beim Wasserstoff für den Vorgang $H + H^{\text{angeregt}}$) auch eine Dissoziation von Molekeln unter der Einwirkung eines Lichtquants von der Energie $h\nu \geqq h\nu_0$ als gesichert ansehen (aus Absorption und Dispersion des Wasserstoffs und bei den Halogenen), wobei $h\nu_0$ bestimmt ist durch die Gleichung:

$$h\nu_0 = E_{\text{Dissoziation}} + E_{\text{Anregung.}}\;^{3})$$
$$h\nu = h\nu_0 + E_{\text{kineticsh.}}$$

Nun erklärt Bohr die kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektra an den Seriengrenzen nach dem Schema $h\nu \leftrightarrows J + \frac{m}{2}v^2$ bei der Ionisation von Atomen bzw. der Rekombination von Ionen und Elektronen. Sieht man, wie es zuerst Saha[4]) tat, diesen Vorgang nach dem Schema $A \rightleftarrows A^+ + e$ als einfachste chemische Reaktion an, so lassen sich die chemischen Prozesse der Dissoziation und Wiedervereinigung ($AB \leftrightarrows A + B$) in Analogie bringen mit dem der Bohrschen Erklärung zugrunde liegenden Prozeß. Da Seriengrenzspektra sowohl in Absorption wie in Emission[5]) beobachtet werden, ist es naheliegend, neben der Absorption

---

[1]) P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925.

[2]) H. Schüler u. K. L. Wolf, ebenda **34**, 343, 1925.

[3]) E_{Anregung} nur für den Fall, daß neben unangeregten auch angeregte Atome entstehen.

[4]) M. Saha, Phil. Mag. **40**, 472, 1920. ZS. f. Phys. **6**, 40, 1921. J. Eggert, Phys. ZS. **20**, 570, 1919.

[5]) Aus der Arbeit von Stark (Ann. d. Phys. **52**, 253, 1917) geht zwar hervor, daß er das Seriengrenzspektrum in Emission beobachtet hat. Da dies aber nicht eindeutig ersichtlich zu sein scheint, ist es wohl nicht überflüssig, auf eine

von Licht bei der Zersetzung von Molekeln eine Emission bei der Wiedervereinignng von Atomen anzunehmen.

Nun hat Stark[1]) gezeigt, daß ein kontinuierliches Wasserstoffspektrum, das im Blauen beginnt und sich weit ins Ultraviolett erstreckt, nicht dem Atom zugeordnet werden darf. A. Carst[2]) zeigte weiter, daß es auch nicht dem Molekül zugeschrieben werden darf. Indem die Verfasser[3]) das zur Diskussion stehende Spektrum streng von dem bei 3600 Å.-E. beginnenden Balmerserien-Grenzspektrum unterschieden, konnten sie zeigen, daß es dem Vorgang

$$H + H \rightleftarrows H_2$$

zugeschrieben werden muß. Eine große Reihe weiterer Versuche, die die ursprünglichen Annahmen im weitesten Maße bestätigten und ergänzten, sollen nun die Veranlassung sein, auf diese Fragen näher einzugehen.

Experimentelles Material. Der Untersuchung über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum liegt als wesentlicher Gesichtspunkt der zugrunde, daß bei einer Beurteilung molekularer Leuchtprozesse die Anwendung einer Methode der Molekülanregung durch Stöße zweiter Art von maßgebender Bedeutung sein muß. Vor kurzem hat nun der eine der Verfasser[4]) eine solche Methode eingehend beschrieben. Die im folgenden mitgeteilten Resultate werden in engem Anschluß an die Vorstellungs- und Bezeichnungsweise der eben genannten Arbeit diskutiert.

Es wurde die Kathodenanordnung benutzt, die dort in Fig. 2 skizziert ist, also Trennung zwischen dem Leuchten im Innern (a) und dem Leuchten am Spalt (b). a ist charakterisiert durch starke Ionisierung und geringe Stromdichte, b durch schwache Ionisierung und große Stromdichte. Mit Hilfe eines mittleren Hilgerquarzspektrographen, der von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt worden ist, sind nun die Spektren von reinem Wasserstoff und von Metalldämpfen (Li, K, Na, Mg, Ca, Zn, Cd) mit geringem Zusatz von H_2 aufgenommen[5]). Die

---

mündliche Mitteilung von Herrn Prof. Paschen hinzuweisen, wonach er das kontinuierliche Spektrum an der Grenze der Balmerserie wiederholt in Emission beobachten konnte.

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 253, 1917; **54**, 89, 1917.

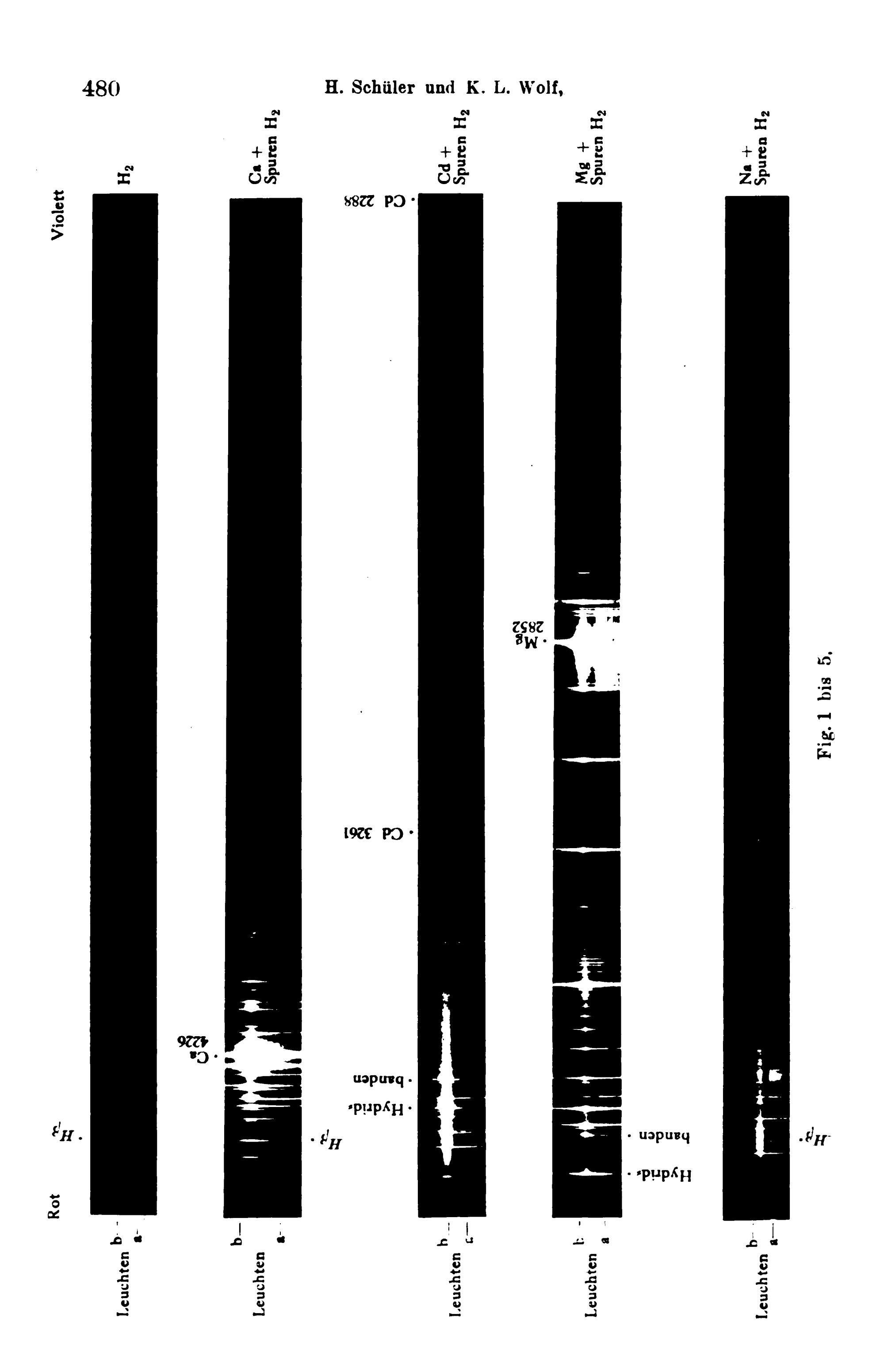
[2]) A. Carst, Ann. d. Phys. **75**, 665, 1925.

[3]) H. Schüler u. K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **33**, 42, 1925.

[4]) H. Schüler, Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten. ZS. f. Phys. **35**, 323, 1925.

[5]) Es kommt durchweg elektrolytischer und über Phosphorpentoxyd getrockneter Wasserstoff zur Verwendung.





Violett
Rot
H_2
Ca + Spuren H_2
Cd + Spuren H_2
Mg + Spuren H_2
Na + Spuren H_2
Cd 2288
Cd 3261
Mg 2852
Ca 4226
Hydrid-banden
H_β
Leuchten
b
a
c

Fig. 1 bis 5.

Fig. 1 bis 5 geben eine Anzahl solcher Spektrogramme wieder. Der Spektralbereich umfaßt das Gebiet 5000 bis 2300 Å.-E. Um die auftretenden Effekte richtig deuten zu können, ist es notwendig, zwischen

Resonanzlinien.

	in Å.-E.	in Volt		in Å.-E.	in Volt
Li	6708	1,8	Ca	6575	1,9
				4226	2,9
Na	5896	2,1	Zn	3077	4,0
				2139	5,8
K	7699	2,6	Cd	3262	3,8
				2289	5,4
Mg	4573	2,7			
	2853	4,3			

Anregung durch Elektronenstoß und Anregung durch Stoß zweiter Art zu unterscheiden. Dies ist möglich, indem man das Intensitätsverhältnis $\frac{a}{b}\left(\frac{\text{Leuchten im Innern}}{\text{Leuchten im Spalt}}\right)$ von Linien betrachtet, die einwandfrei nur durch Elektronenstoß und nicht durch Stoß zweiter Art angeregt werden. Beim atomaren Wasserstoff[1]) liegen die Verhältnisse in dieser Beziehung besonders günstig, weil dort die Resonanzspannung (Lyman α 10, 1 Volt) relativ groß ist, während die Energie, die durch Stöße zweiter Art bei den gebrauchten Metalldämpfen übermittelt wird, bedeutend kleiner ist, wie aus der Tabelle ersichtlich ist.

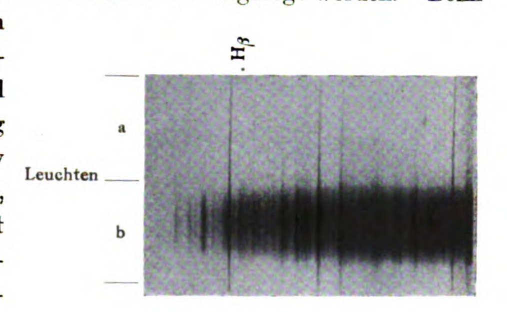


Fig. 1 a. H_2.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte lassen sich nun die auftretenden Effekte recht einheitlich beurteilen.

1. Fig. 1 zeigt das reine Wasserstoffspektrum mit dem Beginn des kontinuierlichen Spektrums zwischen H_β und H_γ und seinem charakteristischen Abfall nach Ultraviolett.

Fig. 1 a ist eine Vergrößerung der Gegend von H_β; es ist, um auch das Leuchten im Innern (a) reproduzieren zu können, nicht die Platte der Fig. 1 vergrößert, sondern eine stärker belichtete Platte. H_β mit dem Intensitätsverhältnis $a/b < 1$ benimmt sich also wie eine gewöhn-

[1]) In den vorliegenden Fällen wird immer H_β zum Vergleich herangezogen, weil seine Lage zum kontinuierlichen Spektrum besonders günstig ist.

liche Bogenlinie. Das kontinuierliche Spektrum tritt nicht im Innern, sondern nur im Leuchten am Spalt (*b*) auf. Diese Erscheinung ist bereits als Wirkung des elektrischen Feldes gedeutet worden.

2. Fig. 2 und 2a, Ca-Dampf mit geringem Zusatz von Wasserstoff. Das kontinuierliche Spektrum beginnt in der gleichen Gegend und zeigt das gleiche Verhalten wie bei reinem Wssserstoff, dagegen ist hier bei H_β das Intensitätsverhältnis $a/b > 1$, d. h. trotzdem bei *b* eine wesentlich größere Stromdichte vorhanden ist als in *a*, ist die Anregung von H_β im Innern stärker; Elektronengeschwindigkeiten von 13 Volt sind also in *b* verhältnismäßig selten; was bei Ca nicht zu verwundern ist, denn die Ionisierungsspannung von Ca beträgt nur 6 Volt. Vergleicht man Auf-

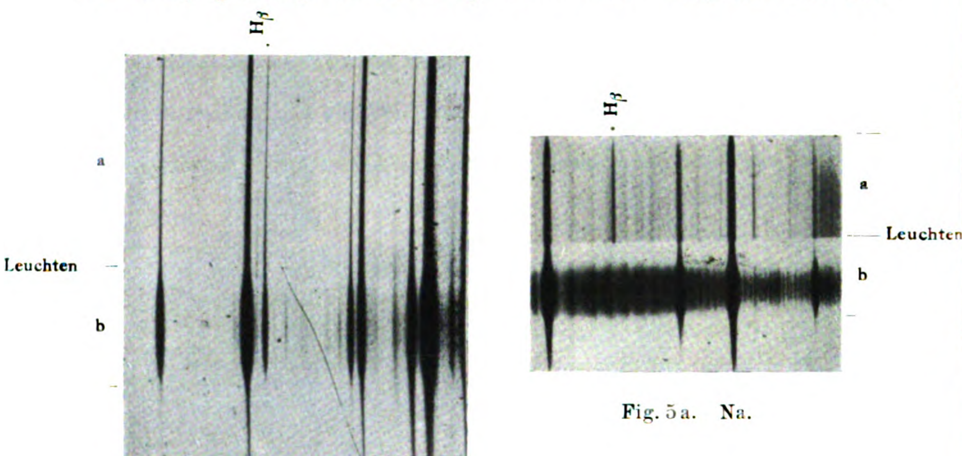


Fig. 2 a. Ca.

Fig. 5 a. Na.

nahmen von Ca und Wasserstoff, bei denen H_β im Spaltleuchten (*b*) gleiche Intensität besitzt, so ist das kontinuierliche Spektrum im Ca intensiver als in reinem Wasserstoff. Trotzdem also beim Ca im Spaltleuchten (*b*) Elektronenanregung von 13 Volt nur spärlich vorhanden ist, weist das kontinuierliche Spektrum in bezug auf H_β eine größere Intensität auf als im Wasserstoff.

3. Fig. 5 und 5a geben das Na-Spektrum mit Wasserstoffzusatz wieder. H_β mit dem Intensitätsverhältnis $a/b > 1$ (ausgesprochene Funkenlinie) läßt auf schwache Anregung durch Elektronen (Geschwindigkeiten über 10 Volt) schließen. Das kontinuierliche Spektrum tritt nicht auf, selbst wenn man die Intensität von H_β im Spaltleuchten (*b*) groß macht. Aufnahmen von Li und K zeigen die gleichen Verhältnisse: H_β Charakter einer Funkenlinie, kein kontinuierliches Spektrum.

4. Fig. 3, Entladung in Cd-Dampf mit Zusatz von Wasserstoff. In bezug auf H_β vgl. die Anmerkung[1]). Das kontinuierliche Spektrum unterscheidet sich in seinem Intensitätsverlauf wesentlich von dem in reinem Wasserstoff und in Ca (Fig. 1 und 2). Es ist am roten Ende sehr intensiv, fällt zwischen 3400 bis 3300 außerordentlich stark ab, um dann bis etwa 2400 abzuklingen. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Zink.

5. Die Fig. 4 und 4a zeigen das Mg-Spektrum bei Zusatz von Wasserstoff. Fig. 4a ist eine Vergrößerung des Gebietes von 5000 bis 2850. H_β ist nicht zu beobachten, dagegen die Magnesiumhydridbanden (vgl. Anmerkung[1]). Das kontinuierliche Spektrum fällt in der Gegend von 3100 Å.-E. stark ab und erreicht dort sein Ende. Wenigstens ist jenseits von 2852 nach kürzeren Wellen zu nichts mehr zu beobachten.

Deutung: Zur Deutung betrachten wir zunächst die Glimmentladung in reinem Wasserstoff. Die Balmerlinien sind im vorderen Leuchten sehr stark angeregt, Elektronengeschwindigkeiten von 10 bzw. 13 Volt aufwärts sind zahlreich vorhanden. Es ist also neben der Bildung von H_2^+ auch der Vorgang $H_2 \longrightarrow H + H^{\text{angeregt}}$, und hierunter besonders stark die Anregung von Lyman α zu erwarten. Da bei den in Frage kommenden Drucken die mittlere Zeit zwischen zwei thermischen Zu-

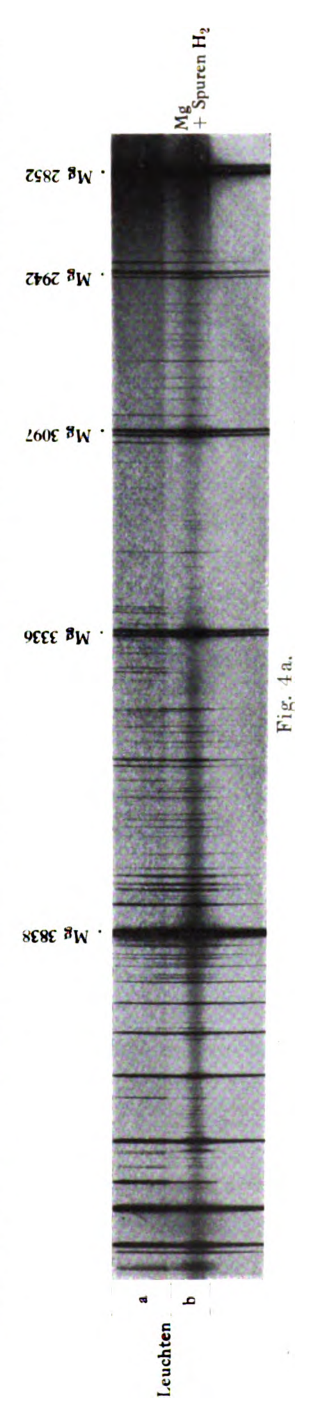


Fig. 4a.

[1]) Während bei Li, K, Na, Ca die Balmerserie bereits bei Zusatz von wenig Wasserstoff mit merklicher Intensität auftaucht, erscheint sie bei Cd selbst bei größerem Wasserstoffpartialdruck nur sehr schwach, statt dessen werden die Hydridbanden dieser Elemente intensiv. Bei Zn, Cd, Mg darf also H_β nicht ohne weiteres zur Beurteilung der Intensität des kontinuierlichen Spektrums heranzogen werden.

sammenstößen kleiner ist als die Verweilzeit, treten also Stöße zweiter Art zwischen Wasserstoffmolekeln und angeregten Atomen auf. Diese Stöße zweiter Art können nun ihrerseits Molekeln in Atome spalten. Die „Anregungsfunktion" ist dabei wohl nicht mehr sehr stark, da die Energie von Lyman α bereits viel größer ist als die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs. Andererseits ist aber die Zahl der angeregten Wasserstoffatome groß, so daß die Ausbeute an dissoziierenden Stößen immer noch merklich groß anzusetzen ist. Die 10 Volt Anregungsenergie werden dabei zum Teil für die Dissoziation verbraucht, der Rest verteilt sich als Translationsenergie auf die drei Atome, so daß etwa 2 bis 2,5 Volt als kinetische Energie auf ein Atom treffen. Es sind also normale und angeregte Atome und Molekeln, schnell bewegte Atome und Elektronen von solchen Geschwindigkeiten vorhanden, daß unelastische Stöße mit H_2 wie mit H eine maßgebende Rolle spielen. Für die Erklärung des kontinuierlichen Spektrums läßt so die reine Wasserstoffentladung noch sehr viel Möglichkeiten offen. Das Bild ändert sich aber sofort, wenn man die Glimmentladungen in Metalldämpfen + Wasserstoff betrachtet (s. Nr. 2 bis 5 auf S. 482 sowie Fig. 2 bis 5a). Anregungsenergien über z. B. 10 Volt sind in jedem Falle, wie aus dem Aussehen der Funkenlinien der Metalle und der Balmerlinien hervorgeht, selten. Für die Anregung des in all diesen Aufnahmen trotz des geringeren Wasserstoffpartialdruckes verstärkten kontinuierlichen Spektrums kommen demnach Stöße erster Art kaum in Betracht. Es bleiben also als nächstliegende Anregungsmöglichkeit Stöße zweiter Art und als solche wesentlich nur die Resonanzlinien der betreffenden Metalle. Dabei zeigt sich weiter, daß das kontinuierliche Spektrum nur durch solche Metalldämpfe angeregt wird, von deren Resonanzpotentialen wenigstens das eine größer als 2,9 Volt (Ca) ist (s. S. 482, Nr. 2 bis 5).

Stöße zweiter Art mit einem Energieumsatz von mindestens 2,9 Volt[1]) sind also notwendige Voraussetzung für das Auftreten des kontinuierlichen Spektrums. Andererseits ist dieser kritische Wert von etwa 3 Volt ungefähr gleich der Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs. Eine Spaltung der Molekel durch eine Energieaufnahme von dieser Größe kann aber nur in dem Sinne gedeutet werden, daß die Molekel in zwei unangeregte Atome dissoziiert wird. Man kommt so zu einer Dissoziationsarbeit

[1]) Durch Berücksichtigung der thermischen Bewegung wird dieser Wert noch erhöht.

des Wasserstoffs von etwa 3 Volt [1]). Die weitere Deutung des kontinuierlichen Spektrums wird dann unabhängig davon auf anderem Wege noch einmal zu dem gleichen Werte führen.

Der primäre Vorgang bei der Anregung des kontinuierlichen Spektrums ist also die Erzeugung von unangeregten Atomen. Da die Unabhängigkeit des kontinuierlichen Spektrums vom Atomspektrum [2]) bekannt ist, bleiben noch folgende beiden Möglichkeiten:

a) Das kontinuierliche Spektrum entsteht bei der Wiedervereinigung zweier unangeregter Atome. Die Wiedervereinigung allein ergäbe aber nur eine Strahlung von $\nu = \frac{D}{h}\cdot$ (D = Dissoziationsarbeit in Volt.) Wir brauchen also noch schnell bewegte Atome mit Relativenergien, die z. B. in reinem Wasserstoff mehrere Volt betragen müssen.

b) Das kontinuierliche Spektrum ist ein Elektronenaffinitätsspektrum. Die langwellige Grenze ist dabei, wenn das Elektron vor der Vereinigung als ruhend angesehen werden konnte, durch die Beziehungen $\nu = \frac{E}{h}$ bestimmt. (E = Elektronenaffinität in Volt.)

Diskutieren wir zunächst die zweite der beiden Annahmen. Das Fehlen des kontinuierlichen Spektrums im inneren Leuchten findet danach eine Erklärung in der dort herrschenden geringen Stromdichte. Schon schwieriger ließe sich eine Erklärung für die auf S. 482 unter 2 bis 5 angeführten Erscheinungen geben. Noch weniger wird das Auftreten der langwelligen Grenze, die bei etwa 4500 Å.-E. liegt, durch ein Elektronenaffinitätsspektrum verständlich. Denn wenn überhaupt von einer Elektronenaffinität des Wasserstoffs die Rede sein soll, so muß dieselbe, wie aus dem chemischen Verhalten der Alkalihydride hervorgeht, klein sein gegenüber der der Halogene. Die langwellige Grenze müßte also im Roten liegen. Der in den Aufnahmen gefundene starke Intensitätsabfall liegt aber zwischen H_β und H_γ.

Die Annahme eines Elektronenaffinitätsspektrums gibt also keine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. Der schwache Ausläufer des kontinuierlichen Spektrums, der sich jenseits des starken Intensitätsabfalls vom Blauen nach Seite langer Wellen erstreckt, könnte dagegen so seine Erklärung finden.

---

[1]) Thermochemische Daten weisen im allgemeinen auf einen größeren Wert hin (Langmuir, ZS. f. Elektrochem. **23**, 217, 1917; s. aber K. F. Bonhöffer, ZS. f. phys. Chem. **116**, 392, 1925).

[2]) J. Stark, l. c., und H. Schüler und K. L. Wolf, l. c.

*



Es bleibt also noch das Wiedervereinigungsspektrum. Dieses wird, wie im folgenden gezeigt werden soll, in der Tat den Experimenten weitgehend gerecht.

Das kontinuierliche Spektrum entsteht bei der Wiedervereinigung zweier unangeregter Atome. Nun ist Molekelbildung nach Born und Franck[1]) nur durch Strahlung oder Dreierstoß möglich. Dabei soll die Wiedervereinigung unter Strahlungsabgabe nur bei der Bildung von Molekeln aus Ionen möglich sein, weil nur dann während der Vereinigung dauernd ein elektrisches Moment vorhanden ist. Tatsächlich wird ja auch Molekelbildung aus unangeregten Atomen unter Aussendung von Strahlung nicht beobachtet. In der vorliegenden Deutung scheint sich dies zu bestätigen, indem das kontinuierliche Spektrum nur in dem Raume auftritt, wo merkliche elektrische Felder vorhanden sind[2]). Auch das von Stark[3]) beobachtete Phänomen, daß das kontinuierliche Spektrum am Kopf der positiven Schicht stark, in der negativen Schicht nur schwach oder überhaupt nicht auftritt, ordnet sich hier ein. Es liegt hier eben eine Art korrespondenzmäßiges Verbot der Strahlungsemission bei der Molekelbildung aus unangeregten Atomen (wenigstens für homöopalare Moleküle) vor, das durch elektrische Felder aufgehoben wird. Die Strahlungsabgabe bei der Wiedervereinigung zweier Wasserstoffatome im elektrischen Feld setzt sich also mit den bisherigen diesbezüglichen Erfahrungen keinesfall in Widerspruch. Ob man mit dem Einfluß des elektrischen Feldes eine anschauliche Vorstellung, etwa eine orientierende Wirkung, verbinden kann, muß zunächst noch unentschieden bleiben.

Die Energiefrage findet auf folgendem Wege ihre Lösung. Sind die Atome vor der Vereinigung als praktisch ruhend anzusehen, so setzt

---

[1]) M. Born, J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

[2]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 253, 1917. Auf die Arbeit von J. Stark, Ann. d. Phys **54**, 89, 1917, braucht hier weniger Bezug genommen zu werden, weil infolge der Überlagerung des Balmerseriengrenzspektrums die Verhältnisse undurchsichtiger sind. Für die dort behandelten Fragen gibt die bereits zitierte Arbeit von Frl. Carst besseren Aufschluß.

[3]) Auf Intensitätszunahme des kontinuierlichen Spektrums mit wachsenden Feldern wurde bereits in der früheren Arbeit hingewiesen. Sie liefert den exakten Beweis der Abhängigkeit der Intensität des kontinuierlichen Spektrums von den Feldern, s. auch die dort reproduzierten diesbezüglichen Aufnahmen.

Bei Elektronenstoßversuchen im feldfreien Raume darf also das kontinuierliche Spektrum nicht erwartet werden. In der Tat fanden Blackett und Franck (l. c.), daß es außerhalb des Elektronenstrahls nicht auftritt. Um näher auf diese Erscheinungen einzugehen, reicht leider das experimentelle Material nicht aus. Es sind daher von uns besondere Versuche in dieser Richtung (Vakuumofen) angestellt worden, über die später berichtet werden soll.



sich nur die Dissoziationsarbeit in Strahlung um; sind sie aber gegeneinander bewegt, so addiert sich ihre kinetische Relativenergie zu der Dissoziationsenergie. Es besteht also die „Energiegleichung“:

$$h\nu = D + R_{\text{kin.}} \qquad (R_{\text{kin.}} = \text{kinetische Relativenergie.})$$

Für $R_{\text{kin.}} = 0$ ergibt sich die langwellige Grenze, und zwar zu $\nu = \frac{D}{h}$. Nun wird in den Aufnahmen die langwellige Grenze immer zwischen H_β und H_γ gefunden[1]). Berechnet man also hieraus rückwärts die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs, so findet sich ein Wert von 2,6 bis 2,9 Volt (entsprechend H_β und H_γ) hinreichend übereinstimmend mit dem Wert, auf den bereits oben auf ganz anderem Wege geschlossen wurde. Die beobachtete langwellige Grenze stimmt also mit der theoretischen Erwartung überein.

Andererseits erstreckt sich das kontinuierliche Spektrum nach Seite kurzer Wellen weiter als bis 1700 Å.-E. Dazu ist nach Gleichung 2 eine kinetische Relativenergie der Atome vor der Vereinigung nötig, die mindestens 4 Volt erreichen muß. Diese ergibt sich ganz von selbst aus den oben gemachten Annahmen. Denn in der reinen Wasserstoffentladung werden schnell bewegte, unangeregte Atome durch Stöße zweiter Art von angeregten Wasserstoffatomen erzeugt, und als weitaus überwiegend muß dabei Lyman α angenommen werden. Bei den mit Dissoziation verbundenen strahlungslosen Übergängen werden also 10 Volt frei. Davon werden 3 Volt zur Dissoziation verbraucht, der Rest verteilt sich nach dem Impulssatz als kinetische Energie auf die 3 Atome. Das Auftreten von kinetischer Energie von Beträgen, wie sie durch die Ausdehnung des Spektrums gefordert sind, ist also zwangsläufig mit den Dissoziationsvorgängen durch Stöße zweiter Art gekoppelt. Gleichzeitig ergibt sich, daß die Ausdehnung des Spektrums nach seiten kurzer Wellen im Falle der Dissoziation durch angeregte Metallatome von den Resonanzpotentialen dieser Metalle abhängen muß. Damit finden denn auch die auf S. 481 unter Nr. 1 bis 5 angeführten experimentellen Befunde ihre Erklärung. Betrachten wir zunächst die Entladung im Ca-Dampf. Von den beiden Resonanzpotentialen genügt nur das eine zur Dissoziation. Da es sehr nahe mit der Dissoziationsenergie zusammen-

[1]) Genauere Werte können erst durch Photometrierung der Platten gewonnen werden. Doch genügt es, auf ein Photogramm in der Arbeit von A. Carst hinzuweisen, das den starken Intensitätsfall sehr schön zeigt. Schwache Ausläufer, über die sich aber nichts Genaueres sagen läßt, finden ihre eventuelle Erklärung als Elektronenaffinitätsspektrum.

fällt, ist die Ausbeute an Stößen zweiter Art viel größer als in der reinen Wasserstoffentladung. Andererseits bleibt nur sehr wenig Translationsenergie übrig. Nun ist aber der Partialdruck des Wasserstoffs klein gegen den des Ca und die Zahl der angeregten Ca-Atome groß. Die Wasserstoffatome werden also nach der Dissoziation, bevor sie wieder mit Wasserstoffatomen zusammentreffen, noch öfter mit angeregten Ca-Atomen zusammenstoßen und von ihnen durch strahlungslose Übergänge Translationsenergie aufnehmen. Diese verteilt sich wieder nach dem Impulssatz auf die beiden stoßenden Atome. Daraus ergibt sich ein ähnlicher Verlauf des kontinuierlichen Spektrums wie in reinem Wasserstoff, verbunden mit einer Verstärkung gegenüber dem kontinuierlichen Spektrum im reinen Wasserstoff.

In Cd-Dampf kommen beide Resonanzlinien für die Dissoziation in Betracht, für eine der beiden ist in jedem Falle die Anregungsfunktion wieder groß, während für die andere, da ihre Anregungsenergie die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs bereits wieder um 2,5 Volt übertrifft, die Ausbeute an Stößen zweiter Art kleiner zu erwarten ist.

Wir erhalten so ein kontinuierliches Spektrum, das im Blauen sehr intensiv beginnt, vor der Resonanzlinie 3261 einen starken Intensitätsabfall zeigt und sich dann mit geringerer Intensität bis vor 2289 Å.-E. erstreckt. Entsprechend verhält sich Zink.

Im Magnesium endlich beträgt das eine Resonanzpotential, das zur Dissoziation genügt, 4,3 Volt entsprechend der bei 2853 Å.-E. liegenden Resonanzlinie. Daraus ergibt sich die beobachtete Ausdehnung des Spektrums bis 3000 Å.-E.[1]).

Zusammenfassend ergibt sich: Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum entsteht bei der Wiedervereinigung zweier unangeregter Atome. Dabei geht die mit Strahlungsemission verbundene Molekülbildung aus den oben angeführten Gründen nur im elektrischen Felde vor sich. Die langwellige Grenze ergibt sich aus der Gleichung $\nu = \frac{D}{h}$. Die zur Dissoziation der Molekel in unangeregte Atome nötige Energie ist in jedem Falle durch die Resonanzpotentiale des Wasserstoffs bzw. der anregenden Metalle gegeben. Dieser Deutung ordnen sich die experimentellen Befunde zwangsläufig ein.

Im Falle der reinen Wasserstoffentladung ist der primäre Vorgang die Dissoziation der Molekel in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom

[1]) Bezüglich des Unterschiedes zu Ca s. Anmerkung 1, S. 483.

durch Stöße erster Art. Sieht man die von Lyman beobachtete Absorption des Wasserstoffs unterhalb 1000 Å.-E als dem Elektronenstoß bei 13 Volt entsprechend an, so ist diese Lichtabsorption im Gebiete kurzer Wellen insofern mit dem kontinuierlichen Emissionsspektrum in Zusammenhang gebracht, als die Differenz der langwelligen Grenze des Absorptions- und des Emissionsspektrums gleich der ersten Anregungsstufe des atomaren Wasserstoffs erwartet werden muß. Dieser Bedingung wird in der Tat genügt.

In diesem Zusammenhang sei noch auf ein kontinuierliches Bromspektrum hingewiesen, das im Roten beginnt und zwischen 4900 und 4200 Å.-E. ein Minimum aufweist[1]). Die im Blauen einsetzende Absorption scheint hier eine ähnliche Rolle zu spielen wie die Absorption des Wasserstoffs unterhalb 1000 Å.-E.

Für die Überlassung eines Hilgerquarzspektrographen sei der Notgemeinschaft, und für die Überlassung eines Sternspektrographen, der für Aufnahmen im sichtbaren Gebiet benutzt wurde, Herrn Prof. Ludendorff auch an dieser Stelle vielmals gedankt.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, November 1925.

[1]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 5, 189. Leipzig 1910. Eder und Valenta, Beiträge z. Photochem. u. Spektralanalys. Wien 1904.

Bemerkungen zu den kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektren der Halogene.

Von K. L. Wolf in Potsdam.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

(Eingegangen am 2. Dezember 1925.)

Die kontinuierlichen Emissions- und Absorptionsspektra der Halogene werden, soweit ihre langwellige Grenze im Sichtbaren oder Ultraroten liegt, im Anschluß an die Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums als eines Wiedervereinigungsspektrums betrachtet. Als erste Anregungsstufe des Atoms wird dabei ein metastabiler p-Term angenommen.

Da die Anschauungen, die in den vorhergehenden Arbeiten[1]) über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum entwickelt wurden, nicht von bestimmten Modellvorstellungen abhängen, können sie — wenigstens auf homöopolare Moleküle — verallgemeinert werden. Im folgenden sollen die kontinuierlichen Halogenspektra unter diesen Gesichtspunkten betrachtet werden. Auf Einzelheiten kann jedoch erst später eingegangen werden, wenn mehr experimentelles Material vorliegt, das den hier interessierenden Fragen Rechnung trägt.

Beim Wasserstoff zeigte sich, daß die Molekel durch Elektronen oder Lichtabsorption nicht in zwei normale, sondern nur in ein normales und ein angeregtes Atom dissoziiert werden kann. Ähnliche Verhältnisse können bei anderen homöopolaren Molekülen erwartet werden, d. h. es müßten kontinuierliche Absorptionsbänder auftreten, die bei einer Wellenlänge einsetzen, die der Bedingung genügt: $h \cdot \nu \geqq D$[2]) + Anregungsenergie des Atoms. Beim Wasserstoff beträgt nun die Dissoziationsarbeit nur 3 (oder nach Ansicht der Chemiker 4) Volt. Andererseits beträgt aber die erste Anregungsstufe des atomaren Wasserstoffs 10 Volt. Daher liegen die diesbezüglichen unelastischen Elektronenstöße erst bei Werten von 13 Volt und die entsprechende Lichtabsorption unterhalb 1000 Å.-E. Die Differenz der langwelligen Grenze dieser Absorption und der langwelligen Grenze des kontinuierlichen Emissionsspektrums, die bestimmt ist durch die Beziehung $h\nu = D$, ergibt eben diese niederste Anregungsstufe des atomaren Wasserstoffs. Diese Übereinstimmung konnte als Stütze für die Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums als Wiedervereinigungspektrum angesehen werden.

---

[1]) Siehe H. Schüler und K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **33**, 42, 1925, und **35**, 477, 1926.

[2]) D = Dissoziationsarbeit.

Umgekehrt müßte es nun möglich sein, bei Elementen, deren niederste Anregungsstufe nicht bekannt ist, auf diesem Wege deren Wert abzuschätzen.

Nun treten bei den Halogenen kontinuierliche Absorptions- und Emissionsspektra auf, die in ihrem Verhalten sehr weitgehende Ähnlichkeit mit dem Wasserstoff aufweisen. So zeigt das bei 4800 Å.-E. einsetzende kontinuierliche Jodspektrum nach Steubing[1]) dieselbe Unabhängigkeit vom Atom- und Molekülspektrum, wie sie beim Wasserstoff beobachtet wird. Ebenso wie dort ist hier der Schluß gerechtfertigt, daß das kontinuierliche Emissionsspektrum weder dem normalen Atom noch der Molekel zugehört. Es liegt nahe, es als Analogon zu dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum anzusehen, und erscheint daher lohnend, auch bei den anderen Halogenen auftretende kontinuierliche Emissions- und Absorptionsspektra heranzuziehen. Dabei ergibt sich neben der Deutung dieser Spektra die Möglichkeit, auf die niedersten Anregungszustände des Atoms zu schließen. Als Grundterm ist bei den Halogenen nach Hund[2]) ein Dublett-p_2-Term zu erwarten. Sieht man als niedersten Anregungszustand den metastabilen p_1-Term an, so müßte die Differenz zwischen der langwelligen Grenze des Absorptions- und Emissionsspektrums besonders klein werden, und zwar in dem Sinne, daß sie von Chlor zu Jod zunimmt, entsprechend der mit wachsender Ordnungszahl zunehmenden Termaufspaltung. Das Verhältnis der Aufspaltung ergibt sich dabei im Anschluß an die relativistischen Aufspaltungen der Röntgen-L-Terme[3]) für die Halogene zu: Cl : Br : J = 1 : 4 : 10. Andererseits konnte Dymond[4]) die kontinuierliche Absorption des Jods bei 5000 Å.-E. in dem Sinne deuten, daß unter dem Einfluß eines Lichtquants mit einer Wellenlänge $\lambda \leqq 5000$ Å.-E. das Molekül in ein normales und ein im metastabilen p_1-Zustand befindliches Atom gespalten werden. Als Termaufspaltung findet er etwa 1 Volt. Im selben Sinne spricht das Verhalten der Jodlinie 2062 Å.-E.[5]).

Wenn wir nun die Halogenspektra unter diesen Gesichtspunkten betrachten wollen, so brauchen nur die im Sichtbaren und Ultraroten liegenden kontinuierlichen Spektra berücksichtigt zu werden; wie sich aus den Dissoziationsarbeiten, die den Tabellen von Landolt-Börnstein

[1]) W. Steubing, ZS. f. Phys. **32**, 159, 1925.
[2]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925; **34**, 296, 1925.
[3]) Back und Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, S. 95, Berlin 1925.
[4]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.
[5]) L. A. Turner und K. T. Compton, Phys. Rev. **25**, 791, 1925.

entnommen werden können, ergibt. Zudem scheint ja die Deutung der ultravioletten kontinuierlichen Spektra als Elektronenaffinitätsspektra gesichert zu sein[1].

Absorbiert nun ein Molekül Lichtquant von genügend großer Energie, so wird es in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom gespalten. Als Anregungszustand wird im Anschluß an Hund und Dymond der metastabile p-Term angesehen. Umgekehrt ist bei der Wiedervereinigung zweier Atome eine kontinuierliche Emission zu erwarten. Dabei ist eine Wiedervereinigung unangeregter Atome unter Strahlungsemission nur im elektrischen Felde möglich, während zur Wiedervereinigung angeregter Atome, sofern man ihnen ein elektrisches Moment zuschreibt, ein elektrisches Feld nicht erforderlich ist. Im Falle des Wasserstoffs konnte von einer Wiedervereinigung angeregter oder wenigstens eines angeregten und eines unangeregten Atoms wegen der kurzen Lebensdauer des Anregungszustandes abgesehen werden. Bei den Halogenen ist aber mit dieser Möglichkeit zu rechnen, da der niederste Anregungszustand der metastabile p_1-Term sein soll. Speziell beim Jod sei noch auf seine Empfindlichkeit gegen elektrische Felder überhaupt hingewiesen.

Die einzelnen Halogene ergeben nun folgendes Bild:

Über Chlor läßt sich, da die experimentellen Unterlagen nicht ausreichen, aus den Spektren allein nichts Eindeutiges[2]) aussagen. Dagegen ergibt sich aus der 2,35 Volt betragenden Dissoziationsarbeit und aus der bei 4990 Å.-E. einsetzenden Absorption[3]) (entsprechend 2,45 Volt) eine Termaufspaltung von 0,1 Volt, wenn man annimmt, daß Licht in einer Energie von 2,5 Volt die Molekel in ein unangeregtes Atom und ein angeregtes (mit dem Anregungszustand p_1) zerlegt.

Brom zeigt ein kontinuierliches Emissionsspektrum, das im Roten[4]) beginnt in vollkommener Übereinstimmung mit der Dissoziationsarbeit des Broms (2,0 Volt). Ihm überlagert sich ein bei 4900 Å.-E. einsetzendes[5]), bis etwa 4200 Å.-E. reichendes Absorptionsspektrum. Aus der

---

[1]) E. v. Angerer und A. Müller, Phys. ZS. **26**, 643, 1925; W. Gerlach und F. Gromann, ZS. f. Phys. **18**, 239, 1923; Naturwissenschaften **13**, 68, 1925.

[2]) Doch könnte das von Evershed im Grünen beobachtete kontinuierliche Spektrum sehr wohl mit dem aus der Dissoziationsarbeit bei 5400 Å.-E. zu erwartenden kontinuierlichen Emissionsspektrum identisch sein.

[3]) E. R. Laird, Astrophys. Journ. **14**, 85, 1901.

[4]) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904, S. 371 und Tafel XXI.

[5]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **5**, 189, Leipzig 1910. Nach Dale [Phil. Mag. (5) **27**, 50, 1889] reicht die Absorption bis H_β. Eder und Valenta, l. c., S. 372.

Differenz der beiden langwelligen Grenzen berechnet sich eine Termaufspaltung von 0,5 Volt. Daß das kontinuierliche Emissionsspektrum von 4200 Å.-E. an nach Seite kurzer Wellen noch einmal sehr stark zunimmt, könnte auf ein durch Überlagerung eines zweiten, durch Wiedervereinigung eines angeregten und eines unangeregten Atoms entstehendes kontinuierliches Leuchten hinweisen.

Das kontinuierliche Jodspektrum setzt bei 4800 Å.-E. ein. Ihm ist nach der Steubing[1]) ein „optisch leeres" Gebiet von etwa 200 Å.-E. vorgelagert, wohl hervorgerufen durch die bei 5000 Å.-E. einsetzende Absorption. Im Gebiete längerer Wellen ist ein kontinuierliches Emissionsspektrum, wenigstens von derselben Intensität, bisher nicht bekannt. Jedenfalls setzt das kontinuierliche Emissionsspektrum mit einem flachen Anstieg[2]) bei 4800 Å.-E. ein. Es scheint also hier die Vereinigung eines unangeregten und eines im metastabilen p_1-Zustand befindlichen Atoms die Vereinigung der normalen Atome stark zu überwiegen. Danach ist anzunehmen, daß das bei 4800 einsetzende Band immer von der bei 5000 Å.-E. beginnenden Absorption überlagert wird. Damit ist auch der flache, langwellige Anstieg, auf den Gerlach und Gromann hinweisen, verständlich. Für die Aufspaltung der p-Terme ergibt sich aus der Dissoziationswärme und der langwelligen Absorptionsgrenze ein Wert von 1,0 Volt, entsprechend dem Befunde von Dymond[3]). Daß beim Jod die mit Strahlung verbundene Vereinigung zweier unangeregter Atome nicht oder wenigstens nicht sehr intensiv aufzutreten scheint, ist jedenfalls aus seinem Verhalten gegen elektrische Felder überhaupt zu verstehen. Eine Vereinigung unangeregter Atome dürfte, wie beim Wasserstoff, nur in den elektrischen Feldern, über deren Mindeststärke sich nichts Quantitatives aussagen läßt, erwartet werden. Solche Felder schaffen aber ihrerseits durch Beeinflussung der Jodatome und Moleküle ganz neue Verhältnisse. Zusammenfassend läßt sich also sagen: Bei Chlor, wo das vorhandene experimentelle Material über kontinuierliche Spektra sehr spärlich ist, scheint ein kontinuierliches Emissionsspektrum im Grünen aufzutreten, entsprechend der Dissoziationsarbeit. Bei Brom setzt ein solches im Roten ein. Seine langwellige Grenze stimmt mit der Dissoziationsarbeit überein. Es ist analog dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum zu deuten. Bei

---

[1]) W. Steubing, Ann. d. Phys. **64**, 673, 1921.

[2]) W. Gerlach und F. Gromann, ZS. f. Phys. **18**, 239, 1923.

[3]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925; Smyth und Compton, Phys. Rev. **16**, 501, 1925. Turner und Compton (l. c.) geben als Mindestwert 0,55 Volt an.

Jod scheint andererseits nur die Vereinigung eines angeregten und eines unangeregten Atoms möglich zu sein, was aus der Empfindlichkeit des Jods gegen elektrische Felder und der langen Lebensdauer des metastabilen p_1-Terms zu verstehen ist. Ein übersichtliches Bild gibt die folgende Tabelle.

	Absorptionsspektrum	Emissionsspektrum	Dissoziationsarbeit	Termaufspaltung	Erwartetes Wiedervereinigungsspektrum	
					bei angeregten Atomen	bei unangeregten Atomen
Cl . . .	4990 Å.-E. (2,45 Volt)	(grün?)	2,35	0,1	4990	5300
Br . . .	4900 Å.-E. (2,4 Volt)	rot (1,9 Volt)	2,0	0,5	4900	6300
J . . .	5000 Å.-E. (2,5 Volt)	5000 Å.-E. (2,3 Volt)	1,5	1,0	5000	8200

Der Gang der Termaufspaltung ist in hinreichender Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Resultat. Weitere Einzelheiten über die kontinuierlichen Spektra können erst auf Grund neuer Experimente gegeben werden.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, November 1925.

Bemerkung zu der Arbeit von K. Schaposchnikow: „Newtonsche Mechanik und Lichtquanten".

[Zweite Mitteilung[1]).]

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 2. Dezember 1925.)

Es wird gezeigt, wie man zu dem elementaren Drehimpuls $\frac{h}{2\pi}$ für das die elliptische Polarisation des Lichtes darstellende Lichtquant kommen kann, ohne irgendwelche Annahme über die Form des Lichtquants, auf Grund der Hypothese, daß dem Lichtquant die innere Schwingungenergie $\frac{h\nu}{2}$ zukommt, und daß die Verteilung der Masse $\frac{h\nu}{c^2}$ um die Achse des Lichtquants axialsymmetrisch ist.

In einer vor etwa einem Jahre erschienenen Abhandlung versuchte K. Schaposchnikow[2]), das Problem der Lichtquanten und der zirkularen Polarisation des Lichtes durch sie zu lösen. Bald nachher wurde vom Verfasser dieser Mitteilung die Schaposchnikowsche Idee auf elliptische Schwingungen des Lichtes erweitert[3]). Das Lichtquant wurde von beiden Verfassern als ein gerader Zylinder mit kreisförmigem bzw. elliptischem Querschnitt angenommen.

Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist zu zeigen, daß die Annahme eines Zylinders als Form des Lichtquants nicht notwendig ist, d. h. man kann auch andere Formen des Lichtquants annehmen, welche den bekannten Hypothesen:

1. die Gesamtenergie des Lichtquants muß $= h\nu$ sein, und
2. insofern es sich um die zirkulare oder elliptische Polarisation des Lichtes handelt, muß das Impulsmoment des Lichtquants im Einklang mit dem Rubinowicz-Bohrschen Auswahlprinzip $\frac{h}{2\pi}$ betragen,

entsprechen werden.

Wir setzen noch die neue Mechanik voraus, die vor einigen Monaten von K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff[4]) begründet worden ist. Nach dieser Mechanik besteht die Energie $h\nu$ des Lichtquants aus

[1]) Die erste Mitteilung ist in der ZS. f. Phys. **31**, 713—715, 1925, abgedruckt; wir werden sie hier kurz mit I bezeichnen.

[2]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **30**, 228—230, 1924.

[3]) l. c., I.

[4]) K. Schaposchnikow u. W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **32**, 664—672, 1925.

zwei Teilen, welche bei der Bewegung des Lichtquants mit der Grenzgeschwindigkeit c einander und deshalb $\frac{h\nu}{2}$ gleich sind. Der eine Teil ist die Energie der translatorischen Bewegung, welche dasjenige darstellt, was in der elektromagnetischen Lichttheorie als die magnetische Energie bezeichnet wird; der andere Teil ist die Energie der rotatorischen Bewegung, welcher der elektrische Anteil der Energie entspricht [1]).

Wir werden aber für den zweiten Teil der Energie allgemeiner annehmen, daß er nicht nur aus der Energie der rotatorischen Bewegung, sondern wie in I auch aus der Energie der elliptischen Schwingungsvorgänge innerhalb des Lichtquants bestehen kann, und unsere Aufgabe besteht nun darin, zu zeigen, wie man von der Schwingungsenergie $\frac{h\nu}{2}$ zu dem elementaren Impulsmoment $\frac{h}{2\pi}$ bei nach Möglichkeit allgemeineren Annahmen über die Struktur des Lichtquants als in I kommen kann. Oder, besser gesagt, wir werden zeigen, daß die Hypothese 2 eine notwendige Folge der Voraussetzung: Schwingungsenergie $= \frac{h\nu}{2}$, ist [2]).

Der Ausdruck für die Masse des Lichtquants nach dieser neuen Mechanik von K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff lautet

$$m = \frac{h\nu}{c^2}.$$

Da, wie schon erwähnt, die zirkulare Polarisation des Lichtes nach K. Schaposchnikow durch die Rotation der Masse $\frac{h\nu}{c^2}$ mit der Frequenz ν um die Achse des Lichtquants erklärt wird, so mag wie in I angenommen werden, daß die elliptische Polarisation des Lichtes durch die elliptischen Schwingungen der Masse $\frac{h\nu}{c^2}$ um die Achse des Lichtquants erklärt wird.

Wir nehmen also an, daß die Masse $\frac{h\nu}{c^2}$ axialsymmetrisch um die Achse des Lichtquants verteilt ist und elliptische Schwingungen um diese Achse vollführt. Über die Form des Lichtquants wird sonst nichts gesagt, nur verlangt man, daß jeder zur Achse des Lichtquants senkrechte Querschnitt elliptisch sein muß.

---

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **34**, 402—405, 1925.

[2]) Das Vorkommen der Schwingungen innerhalb des Lichtquants vermutet auch J. K. Syrkin (ZS. f. Phys. **31**, 836—843, 1925).

Zerlegen wir das Lichtquant in sehr schmale koaxiale elliptische Ringe [1]), dann noch jeden Ring mit den zur Lichtquantachse senkrechten Parallelebenen in kürzere Teilringe, und nehmen wir an, daß sich die gesamte Masse, die sich einmal innerhalb eines solchen Teilringes befindet, immer innerhalb desselben Teilringes befinden und elliptische Schwingungen senkrecht zur Achse des Lichtquants vollführen wird. Nehmen wir weiter an, daß die Exzentrizität ε aller Ellipsen, die die Querschnitte der erwähnten Ringe bzw. Teilringe begrenzen, dieselbe ist.

Analog I folgt dann der Mittelwert von $\frac{v^2}{2}$ [2]) für eine bestimmte elliptische Schwingung (a ist die große Halbachse der inneren Grenzellipse des Querschnittes des Ringes)

$$\frac{\overline{v^2}}{2} = \pi^2 \nu^2 a^2 (2 - \varepsilon^2). \tag{1}$$

Wenn wir beide Seiten der letzten Gleichung mit der Masse eines der erwähnten Teilringe

$$dm = \varrho \, . \, d(ab) \, . \, \pi \, . \, dl = 2 a \, d a \sqrt{1 - \varepsilon^2} \, \pi \, \varrho \, dl \tag{2}$$

multiplizieren [b ist die kleine Halbachse der inneren Grenzellipse des Querschnittes des Teilringes, dl ist die Länge des Teilringes, ϱ die mittlere Dichte der Masse des Lichtquants innerhalb eines Teilringes [3])] und das so gewonnene Produkt über alle Teilringe integrieren, so er-

[1]) Entsprechend Fig. 1 in der ersten Mitteilung.

[2]) v bedeutet die Geschwindigkeit der Masse an einer bestimmten Stelle der elliptischen Schwingung.

[3]) Es ist nicht notwendig, die Dichte ϱ innerhalb des ganzen Lichtquants als konstant anzunehmen. Die Dichte ϱ muß der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{\partial \varrho}{\partial x} v_x + \frac{\partial \varrho}{\partial y} v_y + \varrho \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) = 0$$

genügen. Da wir annehmen, daß sich die Dichte ϱ der Masse $m = \frac{h\nu}{c^2}$ an derselben Stelle mit der Zeit nicht ändert $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0 \right)$ und da ferner für die elliptische Schwingung $\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0$ gilt (ε = konst!), so geht die Kontinuitätsgleichung über in die Form

$$- \frac{y}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} + x \sqrt{1 - \varepsilon^2} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial y} = 0,$$

deren allgemeine Lösung $\varrho = f\left(x^2 + \frac{y^2}{1 - \varepsilon^2} \right) = f(a^2)$ ist, wo f eine willkürliche Funktion bedeutet.

halten wir durch Substitution $2\pi\nu = \omega$ für die Schwingungsenergie des Lichtquants

$$E_{\mathrm{kin}} = \omega^2 \frac{\pi}{2}(2-\varepsilon^2)\sqrt{1-\varepsilon^2}\iint \varrho\, a^3\, d\, a\, d\, l. \tag{3}$$

Das Impulsmoment $p = \frac{\partial E_{\mathrm{kin}}}{\partial \omega}$ erhält man aus der letzten Gleichung (mittels $\omega = 2\pi\nu$) zu

$$p = 2\pi^2\nu(2-\varepsilon^2)\sqrt{1-\varepsilon^2}\iint \varrho\, a^3\, d\, a\, d\, l. \tag{4}$$

Es läßt sich sehr leicht beweisen, daß dieser Ausdruck gleich $\frac{h}{2\pi}$ ist. Aus der Gleichung (3) folgt nämlich bei Beachtung, daß $E_{\mathrm{kin}} = \frac{h\nu}{2}$ ist,

$$4\pi^2\nu^2\cdot\frac{\pi}{2}(2-\varepsilon^2)\sqrt{1-\varepsilon^2}\iint \varrho\, a^3\, d\, a\, d\, l = \frac{h\nu}{2}$$

oder

$$2\pi^2\nu(2-\varepsilon^2)\sqrt{1-\varepsilon^2}\iint \varrho\, a^3\, d\, a\, d\, l = \frac{h}{2\pi}\cdot \tag{5}$$

Ein Vergleich der Gleichungen (4) und (5) ergibt sofort

$$p = \frac{h}{2\pi}\cdot$$

Wir sind also zu dem elementaren Drehimpuls $\frac{h}{2\pi}$ für das Lichtquant gekommen (vgl. die Hypothese 2) und wie ersichtlich, ohne irgendwelche Annahme über die Form des Lichtquants.

Zusammenfassung: Die Schaposchnikowsche Annahme einer zylindrischen Form des Lichtquants, die vom Verfasser dieser Mitteilung erweitert wurde, stellt sich als eine spezielle und willkürliche Hypothese heraus, die aber — wie es sich erweist — zur Ausführung der Idee, daß nämlich $p = \frac{h}{2\pi}$ eine notwendige Folge der Gleichung: Schwingungsenergie $= \frac{h\nu}{2}$, nicht notwendig ist. Auf Grund einer solchen Ausführung kann man also über die Form des Lichtquants nichts vermuten.

Zagreb, November 1925.

Der Tensor des Einsteinfeldes und die relativistische Perihelformel.

Von **Gerold von Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 3. Dezember 1925.)

Nach der Erwiderung auf die Arbeit des Herrn P. Lazarsfeld „Über die Berechnung der Perihelbewegung" wird die Frage erörtert, ob die Tensorgleichungen des Einsteinschen Gravitationsfeldes eine eindeutige Perihelformel bedingen. Diese Frage ist zu verneinen. Sodann folgen einige Bemerkungen zu klarerer Veranschaulichung des wesentlichen Inhalts der Allgemeinen Relativitätstheorie.

1. Auf meine mehrfachen Einwendungen gegen die relativistische Perihelformel, die darin gipfelten, aus der Einsteinschen Theorie lasse sich eine eindeutige Perihelbewegung der Planeten gar nicht ableiten, und deshalb sei die angeblich genaue Übereinstimmung[1]) des Einsteinschen Wertes mit den Beobachtungen durchaus kein Beweismittel für die Relativitätstheorie, hat neuerdings auf Anregung des Herrn F. Kottler, Herr P. Lazarsfeld in dieser Zeitschrift[2]) entgegnet. Er gelangt zwar auf neuem Wege ebenfalls zu der für die Relativitätstheorie außerordentlich ungünstigen Feststellung, daß „die Perihelbewegung des Merkur kein Argument für oder gegen die Einsteinsche Gravitationstheorie sein kann", während sie bisher bekanntlich ihre stärkste Stütze[3]) sein sollte.

2. Dagegen räume ich ein, daß ich in der Behandlung[4]) der bekannten durch die Kugelsymmetrie des (nach relativistischer Auffassung in den R_4 „eingebetteten") R_3 bedingten Formel[5])

$$ds^2 = -\lambda \sum_1^3 dx_i^2 - l\left(\sum_1^3 x_i dx_i\right)^2 - g_{44}\, dx_4^2 \qquad (1)$$

ein Versehen begangen habe. Da aber Herr Lazarsfeld den Kernpunkt meines Irrtums offenbar übersehen hat, sei es gestattet, das Nachstehende

[1]) Die Tatsache, daß diese Übereinstimmung mindestens in sehr hohem Grade zweifelhaft ist (vgl. Astr. Nachr. **214**, 41 u. 195, 1921), wird in der relativistischen Literatur zumeist übergangen. So auch in dem sehr gründlichen Werke von A. S. Eddington, „Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung" (übersetzt von A. Ostrowski und H. Schmidt), 1925, S. 125, 126.

[2]) ZS. f. Phys. **35**, 119, 1925.

[3]) Vgl. W. Pauli jun., Enc. Math. Wiss. V, 2, 732.

[4]) Astr. Nachr. **222**, 51, Formel (8) ff., 1924; ZS. f. Phys. **28**, 331, 1924, Nr. 6.

[5]) Vgl. F. Kottler, Enc. Math. Wiss. VI, 2 B, 207; ich behalte hier die von Kottler gewählten Vorzeichen und seine Definition von x_4 bei.

auszuführen, womit gleichzeitig mehrere Punkte des Problems überhaupt klarer beleuchtet werden.

λ, l, g_{44} sind ursprünglich willkürliche, gegenseitig unabhängige[1]) Funktionen von $r = (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)^{1/2}$. Ich hatte nun angesetzt[2]):

$$\left.\begin{aligned} g_{ik} &= -(\lambda + l x_i^2) \text{ für } i = k, \\ g_{ik} &= -l x_i x_k \text{ für } i \neq k, \\ g_{i4} &= 0,\ g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha}{r} + q\frac{\alpha^2}{r^2} + \cdots\right) \end{aligned}\right\} i, k = 1, 2, 3 \tag{2a}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= 1 + h\frac{\alpha}{r} + \cdots, \\ l &= \frac{j}{r^2}\frac{\alpha}{r}(1 + \cdots). \end{aligned}\right| \tag{2b}$$

Daraus hatte ich dann die Perihelformel

$$\varDelta \tilde{\omega} = \frac{\pi \alpha}{a(1-e^2)}(1 - 2q - \delta + 5h + 2j) \tag{3}$$

abgeleitet[3]).

δ ist gegeben durch:

$$|g_{ik}| = D = 1 + \delta \cdot \frac{\alpha}{r} + \varepsilon \cdot \frac{\alpha^2}{r^2} + \cdots \tag{4}$$

Die Determinantentheorie bedingt daher:

$$\delta = 3h + j - 1. \tag{5}$$

Ich übersah, daß durch die Entwicklungen (2b) unter gleichzeitiger Beschränkung auf die Glieder erster Ordnung[3]) in α/r die Größen λ, l, g_{44}

[1]) Abgesehen von den „Grenzbedingungen", d. h. den starken Einschränkungen, die unerläßlich sind, um die quadratische Differentialform (1) der Relativistik (ursprünglich $ds^2 = g_{ik}\,dx_i\,dx_k$) genähert dem Newtonschen Gesetz (Potential $= k^2/r$) sowie für $r \to \infty$ der speziellen Relativitätstheorie, d. h. der Kinematik der Lorentz-Transformation, anzupassen.

[2]) Mit Rücksicht auf die Grenzbedingungen (s. vorhergehende Anm.). α ist dieselbe Größe wie bei Einstein (Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie, 1916) $\frac{2k^2}{c^2}$ (k Gaußsche Konstante, c Lichtgeschwindigkeit). Man kann auch sagen: α ist das doppelte Quadrat der in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit ausgedrückten mittleren Bahngeschwindigkeit der Erde.

[3]) ZS. f. Phys. **28**, 331, 1924. Nr. 9; Astr. Nachr., a. a. O. Formel (18). In der Natur der angewendeten Rechnung, die nur sogenannte Störungen erster Ordnung beibehält, liegt es, daß in dieser Formel Glieder mit dem Faktor α^2 vernachlässigt sind. Wir können sie nicht beobachten, weshalb ihre Erörterung jedenfalls praktisch zwecklos ist. a, die Halbachse der Planetenbahn, ist natürlich ebenso wie c in astronomischen Einheiten auszudrücken.



aufhören, willkürliche Funktionen von r zu sein. Daher war es unrichtig, wenn ich glaubte, über die drei Koeffizienten h, j und q noch willkürlich verfügen zu dürfen.

Wie sich unten im Abschnitt 5, Formel (19) zeigen wird, bestehen zwischen h und j noch engere Beziehungen als die von Herrn Lazarsfeld[1]) abgeleiteten. Und zwar ergibt sich, sobald man sich auf (2 a) und (2 b) festlegt, eindeutig die Lösung von De Sitter, nämlich $h = 1$, $j = 0$. Allein offenbar ist dies keine allgemeine, sondern nur eine partikulare Lösung, ebenso wie die von Schwarzschild[2]).

Daß für g_{44} eine Entwicklung nach Potenzen von α/r gewählt wurde, liegt in der Natur der Sache[3]), um die quadratische Differentialform in genäherte Übereinstimmung mit dem Energieintegral der klassischen Mechanik[4]) zu bringen. Dagegen ist allerdings meine analoge Entwicklung von λ und l sachlich nicht geboten. Da nun die für die Bewegungsgleichungen maßgebenden Christoffel-Symbole zweiter Art[5]):

$$\{i\,k, p\} = g^{p\,k}[i\,k, p], \tag{6}$$

aus den Differentialquotienten der g_{ik} nach den Koordinaten zusammengesetzt sind, sind mit (2 b), sobald man sich auf die erste Ordnung in α/r beschränkt, λ, l und g_{44} nicht mehr gegenseitig unabhängig, sondern (abgesehen von der additiven Konstanten 1) eine und dieselbe Funktion von r, nur mit verschiedenen Konstanten multipliziert.

3. Transformiert man die Formel (1) in Polarkoordinaten[6]) r, ϑ, φ, so folgt:

$$ds^2 = -(\lambda + l r^2)\,dr^2 - \lambda r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\,d\varphi^2) - g_{44}\,dx_4^2, \tag{7}$$

[1]) Mit Zugrundelegung einer ebenfalls bereits spezialisierten Lösung. Siehe unten Abschnitt 3, Formel (10).

[2]) Über diese vgl. Astr. Nachr. **225**, 356, 357, 1925.

[3]) Aus formellen Gründen wegen des Newtonschen Gesetzes. Denn α/r ist gleich dem doppelten Newtonschen Potential k^2/r, dividiert durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit. Die Relativitätstheorie ist zu diesem Ansatz gezwungen, denn, wenn an die Stelle von dx_4^2 der gleichbedeutende Ausdruck $-c^2\,dt^2$ tritt, so gelangt man zu dem genannten Potential, weil sich der Faktor 2 mit dem in allen Christoffel-Symbolen auftretenden Faktor $^1/_2$ kompensiert.

[4]) Vertauschung von Dynamik und Differentialgeometrie.

[5]) Über zweimal in demselben Ausdruck vorkommende Indizes ist nach den üblichen Rechenvorschriften der Tensoranalysis bekanntlich zu summieren.

[6]) In der Zulassung dieser der Euklidischen Geometrie angehörigen Transformation liegt indessen bereits die (für den Nichtrelativisten freilich selbstverständliche) Anerkennung, daß in der Formel (1) x_1, x_2, x_3 kartesische Koordinaten im Euklidischen Raume sind, für den Relativisten also der Verzicht auf nichteuklidische Koordinaten oder auf den mitunter geäußerten Hinweis, daß sein Koordinatennetz auf der Lichtbahn beruhe.



wozu statt (2a) und (2b) natürlich gehört[1]):

$$\left.\begin{aligned} g_{11} &= -\left(1 + h\frac{\alpha}{r} + j\frac{\alpha}{r} + \cdots\right), \\ g_{22} &= -\left(1 + h\frac{\alpha}{r} + \cdots\right) r^2,\ g_{33} = g_{22}\sin^2\vartheta, \\ g_{44} &\text{ wie oben, alle übrigen } g_{ik} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Dem Ausdruck (7) entspricht[2]):

$$ds^2 = -U dr^2 - V(r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) + W dx_4^2, \tag{9}$$

worin U, V, W willkürliche Funktionen von r sind, ein Ansatz, den Herr **Eddington** für den allgemeinsten möglichen hält[3]).

Der Ausdruck von **De Sitter**, an den Herr **Lazarsfeld** anknüpft[4]), ist nicht so allgemein wie (9), weil er, wenn ϱ eine willkürliche Funktion von r ist,

$$\left.\begin{aligned} W &= -\left(1 - \frac{\alpha}{\varrho}\right), \\ -Vr^2 &= \varrho^2 \\ -U &= \varrho'^2 \left(1 - \frac{\alpha}{\varrho}\right)^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

enthält.

Es ist also auch hier nur noch **eine einzige** willkürliche Funktion von r vorhanden; ähnlich wie infolge des Ansatzes (2b) bzw. (8), wenn auch verschieden davon.

Wegen g_{22} in Formel (8) folgt natürlich:

$\varrho = r\sqrt{\lambda} = r\left(1 + \frac{h}{2}\frac{\alpha}{r} + \cdots\right)$ und wegen g_{44} ist **hier**

$q = \frac{1}{2}h$ bzw., weil unten[5]) $h = 1$ folgt,

$q = \frac{1}{2}$, wie in der Lösung[6]) von **De Sitter**.

ϱ ist aber durchaus **keine willkürliche** Funktion von r mehr, sondern:

$$\varrho = r + q\alpha + \cdots \tag{11}$$

[1]) Natürlich ist mit der Formel (8) dieselbe Einschränkung der Allgemeinheit verbunden, die im Abschnitt 2 gekennzeichnet wurde.

[2]) Vgl. A. S. **Eddington**, a. a. O. S. 115, Formel (38, 12).

[3]) Für **erwiesen** hält dies der genaue Kenner der Relativitätstheorie nicht, vielmehr sagt er a. a. O. S. 115: „**scheint** die allgemeinste mögliche Form zu sein“. Die Willkürlichkeit von W ist natürlich im Sinne von Anm. 1, S. 500 und Anm. 1, S. 501 eingeschränkt, aber jedenfalls in den Gliedern zweiter Ordnung in α/r vorhanden. Folglich ist der Koeffizient q damit **nicht** festgelegt.

[4]) P. **Lazarsfeld**, ZS. f. Phys., a. a. O. Formel (3).

[5]) Abschnitt 5, Formel (19).

[6]) Astr. Nachr. **222**, 53, Formel (22), 1924.

Da α^2 praktisch verschwindet, außer in g_{44}, heißt dies relativistisch ausgedrückt: Die Metrik des durch die Koordinaten ϱ, φ, ϑ, x_4 bestimmten Raumes besteht darin, daß sich der transformierte Radiusvektor ϱ der Planetenbahn vom Radiusvektor r um die geringfügige Konstante $\alpha/2$ unterscheidet[1]). Der Nichtrelativist würde sagen: Der Relativist mißt, seiner Theorie zuliebe, alle Radiusvektoren im Sonnensystem um 1,5 km falsch, was selbstverständlich der astronomischen Beobachtung entgehen muß.

4. Der Kernpunkt der Frage liegt aber in der Heranziehung[2]) der Gleichungen für die Tensorkomponenten des Einsteinfeldes. Diese sind bekanntlich[3]):

$$G_{ik} = -\frac{\partial}{\partial x_p}\{ik, p\} + \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k}\log\sqrt{D} + \{ip, q\}\{kq, p\} - \{ik, p\}\frac{\partial}{\partial x_p}\log\sqrt{D}^{4)}, \tag{12}$$

wozu

$$G_{ik} = 0 \tag{13}$$

tritt, was aber lediglich eine Hypothese bzw. ein Postulat Einsteins ist. Auch nach relativistischer Ansicht ist ungewiß[5]), ob nicht statt (13)

$$G_{ik} = \gamma g_{ik} \tag{14}$$

zu setzen ist, worin γ eine sehr kleine Konstante ist.

Eine allgemeine Methode, die partiellen Differentialgleichungen (12), (13) zu integrieren, gibt es bekanntlich nicht. Man ist darauf angewiesen, Probeansätze nach Art von (1), (7), (9), (10) zu machen.

---

[1]) D. h. um etwa 1,5 km. Dem entspricht $\alpha^2 \sim 0{,}03$ mm, woraus deutlich erhellt, weshalb es keinen Zweck hat, in der Perihelformel Glieder zweiter Ordnung mitzunehmen.

[2]) Was ich versäumt hatte, in der stillschweigenden Voraussetzung, diese in den Einsteinschen Bewegungsgleichungen implizite schon mitgenommen zu haben. Vgl. Astr. Nachr. **222**, 49, Anm. 3.

[3]) Vgl. z. B. Eddington, a. a. O. S. 112, 113, Formeln (37, 2) und (37, 3).

[4]) Wegen D vgl. oben Formel (4). Die beiden ersten Glieder rechts sind erster Ordnung in α, die beiden letzten zweiter Ordnung, verschwinden daher gegen die beiden ersten.

[5]) Vgl. z. B. Eddington, a. a. O. S. 113 (37, 4) und S. 114. „Einstein aber behauptet, daß sich die möglichen Werte der g_{ik} auf solche beschränken die den Gleichungen (37, 3) — d. h. Formel (13) des Textes — genügen."

Eddington hat die G_{ik} bereits in einer Form berechnet, die wir hier sofort benutzen können. Er geht von dem Ansatz[1]) aus:

$$ds^2 = -e^{\sigma} dr^2 - e^{\mu}(r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) - e^{\nu} dx_4^2. \qquad (15)$$

Er erhält damit[2]), wenn wir hier nur die Glieder erster Ordnung beibehalten[3]):

$$\left.\begin{aligned} G_{11} &= \mu'' + \frac{1}{2}\nu'' + \frac{2}{r}\mu' - \frac{1}{r}\sigma', \\ G_{22} &= 2r\mu' + \frac{1}{2}r(\nu' - \sigma') + \frac{1}{2}r^2\mu'', \\ G_{33} &= G_{22}\sin^2\vartheta,\ G_{44} = -\left(\frac{1}{2}\nu'' + \frac{1}{r}\nu'\right), \\ &\text{übrige } G_{ik} = 0. \end{aligned}\right| \qquad (16)$$

Eddington fügt hinzu, daß wegen einer zwischen G_{11}, G_{22} und G_{44} bestehenden identischen Relation das Verschwinden dieses Tensors nur zwei Gleichungen zwischen den drei Unbekannten μ, ν, σ liefert: „es gibt daher eine unendliche Reihe partikularer Lösungen, die sich durch die Wahl der dritten Gleichung zwischen μ, ν, σ, die in unserem Ermessen liegt[4]), unterscheiden“.

Schon hieraus folgt ohne weiteres, daß für die allgemeine Lösung des Problems die Perihelformel nicht eindeutig sein kann. Allerdings muß ν wegen des Newtonschen Gesetzes in erster Ordnung $\cong -\frac{\alpha}{r}$ gesetzt werden, darüber hinaus bleibt die Funktion ν willkürlich. Wählt man sie genau $= -\frac{\alpha}{r}$, so folgt natürlich $q = \frac{1}{2}$. Um jedoch $q = 0$ zu erhalten, braucht man einfach $\nu = -\frac{\alpha}{r} - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{r^2} - \cdots$ zu setzen[5]).

5. Um (16) in Übereinstimmung mit (7) und (8) zu bringen, hat man

$$\mu = h\frac{\alpha}{r} + \cdots,\quad \nu = -\frac{\alpha}{r} - \cdots,\quad \sigma = (h + j)\frac{\alpha}{r} + \cdots \qquad (17)$$

---

[1]) A. a. O. S. 133, mit Rücksicht auf die Grenzbedingungen. Das Vorzeichen des letzten Gliedes mußte umgekehrt werden, weil ich $x_4 = c\,.\sqrt{-1}\,.\,t$ vorausgesetzt habe.

[2]) Eddington, a. a. O. S. 134, Formel (43, 5).

[3]) Vgl. Anm. 1 und 4, S. 503.

[4]) Sperrung von mir.

[5]) Deshalb ist q tatsächlich innerhalb der Theorie willkürlich und nicht von h oder j abhängig. Auch ein von Null oder $^1/_2$ erheblich verschiedenes q wird sich in den G_{ik} nicht merklich auswirken, solange nicht etwa $q \sim \frac{1}{\alpha}$ wird, was natürlich nicht in Betracht kommt.



einzusetzen[1]). Dann folgt aus (16) bis einschließlich erster Ordnung[2]):

$$\left.\begin{aligned} G_{11} &= \frac{\alpha}{r^3}(-1+h+j), \\ G_{22} &= \frac{\alpha}{2r}(1+j-h), \\ G_{44} &= 0. \end{aligned}\right| \tag{18}$$

Die Nullsetzung von G_{11} und G_{22}[3]) liefert zwingend:

$$h = 1, \quad j = 0, \tag{19}$$

womit die Behauptung im Abschnitt 2 bewiesen ist[4]).

Über die Glieder zweiter Ordnung in α/r läßt sich auf Grund der Einsteinschen Feldgleichungen offenbar überhaupt nichts aussagen, da es ja vollkommen freisteht, zu den rechten Seiten der Substitutionen (17) völlig beliebige Glieder zweiter Ordnung hinzuzufügen. Mit anderen Worten: der Koeffizient q, der einem Gliede zweiter Ordnung angehört, ist und bleibt unbestimmt[5]). Dies vom Standpunkt der Einsteinschen Theorie aus; des weiteren aber vermag niemand zu beweisen, daß die Tensorgleichungen (12) und (13) der Wirklichkeit entsprechen.

Mit dem Ansatz (7) und (8) wird somit wegen (19) und (5) die Perihelformel (3) zu

$$\varDelta\tilde{\omega} = \frac{2\pi\alpha}{a(1-e^2)}(2-q), \tag{20}$$

worin q theoretisch durchaus unbestimmt bleibt und nur praktisch in die Grenzen eingeschlossen ist, die durch die astronomische Beobach-

---

[1]) Natürlich schränkt man hiermit das Problem genau so ein wie durch (7) und (8). Selbstverständlich steht es frei anzunehmen, daß in (17) noch Glieder zweiter und höherer Ordnung in α/r vorkommen.

[2]) $\mu' = -h\frac{\alpha}{r^2}, \nu' = \frac{\alpha}{r^2}, \sigma' = -(h+j)\frac{\alpha}{r^2}, \mu'' = 2h\frac{\alpha}{r^3}, \nu'' = -2\frac{\alpha}{r^3}$.

[3]) G_{33} liefert nichts Neues. Natürlich ist die „Richtigkeit" von (18) ebenso problematisch und unerwiesen wie die von (12) und (13). Lehnt man die letzteren ab, so kann man mit beliebigen Werten von h und j operieren. Vgl. S. Mohorovičić, Astr. Nachr. **223**, 81 ff., 1924; **223**, 234 ff., 1925; **224**, 293 ff., 1925; G. v. Gleich, ebenda **225**, 353 ff., 1925.

[4]) In Übereinstimmung mit De Sitter. Dagegen widerspricht die Formel (19) der Einsteinschen wie der Schwarzschildschen Lösung (die bekanntlich $h = 0, j = 1$ verlangen; vgl. auch Astr. Nachr. **225**, 356, 357, 1925). Dies ist eine Folge der Einschränkung, die durch (17) in dem allgemeinen Ansatz (15) vorgenommen wurde.

[5]) Die verschiedenen Werte von q ergeben hier Herrn Eddingtons unendliche Reihe partikularer Lösungen.



tung für $\Delta\tilde{\omega}$ gezogen sind. Mit $q = \frac{1}{2}$ erhält man natürlich den Einsteinschen Wert, der bekanntlich zuerst von P. Gerber in der Form[1])

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{6\pi . \mu}{c^2 a (1 - e^2)}, \quad \mu = 4\pi^2 a^3 T^{-2} \tag{21}$$

gefunden wurde.

6. Von entscheidender Bedeutung ist weiterhin die Untersuchung der Frage, wie sich „Transformationen der Koordinate r allein" auf die Perihelformel auswirken. Um das Newtonsche Gesetz nicht zu zerstören, ist die Wahl solcher Transformationen stark eingeschränkt. Die Transformation[2])

$$r = r_1\left(1 + b\frac{\alpha}{r_1} + c\frac{\alpha^2}{r_1^2} + \cdots\right) \tag{22}$$

$\left(b, c \text{ beliebige Zahlenfaktoren } \ll \frac{1}{\alpha}\right)$ ändert, wie man sich leicht überzeugt, h und j überhaupt nicht. Auch die Determinante D und die G_{ik} ändern sich in den Gliedern erster Ordnung nicht; somit bleibt δ ungeändert. Dagegen wird

$$g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha}{r} + q\frac{\alpha^2}{r^2} + \cdots\right)$$

zu

$$-\left[1 - \frac{\alpha}{r_1}\left(1 - b\frac{\alpha}{r_1} - \cdots\right) + q\frac{\alpha^2}{r_1^2}\left(1 - 2b\frac{\alpha}{r_1} - \cdots\right) + \cdots\right].$$

d. h. an die Stelle von q tritt

$$q_1 = q + b. \tag{23}$$

Durch die in der Relativitätstheorie jederzeit freigestellte[3]) Transformation (22) kann also q nach Belieben geändert werden, einerlei, ob man von der De Sitterschen oder der Schwarzschildschen Lösung ausgeht. Gleichzeitig wird die Perihelbewegung um $2b\,\frac{\pi\alpha}{a(1-e^2)}$ (d. h. für Merkur um etwa $b\,.\,28''$ säkular) kleiner. Überdies überzeugt man sich mühelos, daß unter Beiseitelassung aller Relativitätstheorie die

[1]) P. Gerber, Ann. d. Phys. **52**, 442, 1917; zuerst veröffentlicht 1898 bzw. 1902; vgl. a. a. O. S. 415, Anm. 1. Die Gerbersche Formel gehört in die Reihe der Perihelformeln, in denen die Lichtgeschwindigkeit als Parameter auftritt. Vgl. F. Tisserand, Mécanique céleste IV, chap. 28, 1896; J. Zenneck, Enc. Math. Wiss. V, 1, S. 46—51.

[2]) Sie entspricht der Formel (11) oben. Hierunter fällt auch der Übergang zu den sogenannten isotropen Polarkoordinaten der Relativitätstheorie (Eddington, a. a. O. S. 132). Man hat nur $b = 1/2$ zu setzen.

[3]) Vgl. z. B. P. Lazarsfeld, a. a. O. Bemerkung unmittelbar vor seiner Formel (3).

Anwendung[1]) der Transformation (22) auf das Energieintegral der elliptischen Bewegung $\dot{r}^2 + r^2 \dot{w}^2 = k^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)$ dieses in

$$\dot{r}_1^{\,2} + r_1^{\,2}\dot{w}_1^{\,2} = k_1^2\left[\frac{2}{r_1}\left(1 - \frac{b\alpha}{r_1}\right) - \frac{1}{a}\right]$$

ändert, worin $k_1^{\,2}$ sich von k^2 nur um eine Größe der Ordnung k^4/c^2 unterscheidet. Das vom Newtonschen Werte $\frac{k^2}{r}$ in $\frac{k^2}{r}\left(1 - \frac{b\alpha}{r}\right)$ geänderte Potential bedingt eine Perihelbewegung von

$$\Delta\tilde{\omega} = -2b\frac{\alpha\pi}{a(1-e^2)}. \tag{24}$$

Es liefert also $b = -1$ bzw. $= -\frac{5}{4}$ annähernd die E. Grossmannschen Werte, $b = -\frac{3}{2}$ den Leverrier-Newcombschen Wert.

7. Die durch (1), (2a), (2b) bzw. (7), (8) definierte partikulare Lösung, die zu (19) führt, ist wegen $j = 0$, $l = 0$ tatsächlich identisch mit:

$$ds^2 = -\lambda(dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + r^2\sin^2\vartheta\, d\varphi^2) - g_{44}\, dx_4^{\,2}. \tag{25}$$

Bezeichnet man die Geschwindigkeit des Planeten mit v, so ist der Ausdruck in der Klammer $= v^2 dt^2$. Kehrt man nun das Vorzeichen von ds^2 um[2]), so bleibt wegen $h = 1$ und wegen $x_4 = c\sqrt{-1}\,t$

$$\frac{ds^2}{c^2 dt^2} = \frac{v^2}{c^2}\left(1 + \frac{\alpha}{r}\right) + 1 - \frac{\alpha}{r} + q\frac{\alpha^2}{r^2} \tag{26}$$

Aus dem elliptischen Werte[3]) $v^2 = k^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)$ folgt wegen $\alpha = 2\frac{k^2}{c^2}$ sofort:

$$\frac{\alpha}{r} = \frac{v^2}{c^2} + \frac{k^2}{ac^2}. \tag{27}$$

Da (nebenbei bemerkt) $\frac{\alpha}{r}$ in g_{44} verbunden mit der dimensionslosen Zahl 1 vorkommt, also in der Relativitätstheorie selbst dimensionslos sein muß, obwohl es einem Geschwindigkeitsquadrat entspricht, ist die Relativitätstheorie gezwungen, der — offenbar von der Masse des Zentralkörpers abhängigen — Größe α die Dimension einer Länge zuzuteilen. Auf diese Weise ist der relativistische Ausdruck „Gravitationsradius" entstanden, der die Massen mit dem Längenmaße mißt[4]).

---

[1]) Der Raum hört damit auf, euklidisch zu sein.

[2]) Das Vorzeichen von ds^2 ist lediglich Sache konventioneller Festsetzung. Vgl. Eddington, a. a. O. S. 29.

[3]) Durch das Einsetzen elliptischer Werte verzichtet man auf die Mitnahme der Glieder mit α^2.

[4]) Während (27) eigentlich das Energieintegral ist, das eine Beziehung zwischen Geschwindigkeit, Masse und Radiusvektor herstellt.

Setzt man (27) in (26) und vernachlässigt die Glieder[1]) von der Ordnung $\frac{v^4}{c^4}$, so folgt:

$$\frac{ds^2}{c^2\,dt^2} = 1 - \frac{k^2}{a\,c^2} = 1 - \frac{v_0^{\,2}}{c^2},$$

wenn v_0 die mittlere Bahngeschwindigkeit ist. Daher ist

$$\frac{ds}{c\,dt} = \sqrt{1 - \frac{v_0^{\,2}}{c^2}} \qquad (28)$$

oder $\frac{ds}{c\,dt} = \cos\psi$, wenn

$$\sin\psi = \frac{v_0}{c} = \frac{k}{c\sqrt{a}} \qquad (29)$$

die „individuelle" Aberrationskonstante[2]) für den betreffenden Planeten bedeutet. In dieser Vereinfachung läuft die allgemeine Relativitätstheorie darauf hinaus, daß der Euklidische dreidimensionale Raum unangetastet bleibt, daß aber festgesetzt wird: Die Einsteinsche Zeit („Eigenzeit") verhält sich zur natürlichen, nichtrelativistischen Zeit wie $\sqrt{1 - \frac{v_0^{\,2}}{c^2}}$ zu 1. Im Laufe eines Jahrhunderts weicht somit die „Eigenzeit" des Merkur um $80{,}7^s$, die der Erde um $31{,}2^s$, die des Neptun um $10{,}4^s$ von der Newtonschen Zeit ab. Der Nichtrelativist fragt deshalb unwillkürlich, ob wir Erdbeobachter z. B. die Bewegungen des Merkur nach der „Eigenzeit" der Erde oder nach der des Merkur oder vielleicht nach einer Kombination beider Zeiten beobachten, die sich andauernd ändert.

Vernachlässigt man die Bahnexzentrizität, so folgt aus (27)

$$v_0^{\,2} = v^2 = \frac{k^2}{r} \quad \text{und} \quad \frac{v_0^{\,2}}{c^2} \simeq \frac{k^2}{c^2\,r} = \frac{1}{2}\,\frac{\alpha}{r}.$$

Da die allgemeine Relativitätstheorie die Lichtgeschwindigkeit[3]) im Gravitationsfelde zu

$$c \simeq c_0\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) \simeq c_0\left(1 - 2\,\frac{v_0^{\,2}}{c^2}\right) \simeq c_0\left(\sqrt{1 - \frac{v_0^{\,2}}{c^2}}\right)^4$$

annimmt, so könnte man sagen: Das Maß für den Ablauf der Einsteinschen Zeit ist eine verhältnismäßig einfache Funktion, entweder der

[1]) Da man q schlechterdings nicht kennt, ist strenggenommen ihre Mitnahme zwecklos.

[2]) Diese Größe würde für den Beobachter auf dem betreffenden Planeten den Betrag der Aberration bedingen.

[3]) Vgl. Eddington, a. a. O. S. 132, Formel (43, 4).

Planetengeschwindigkeit oder eine solche der örtlichen Lichtgeschwindigkeit in der betreffenden Entfernung vom Sonnenmittelpunkt.

Anders ausgedrückt: Man hat nur statt des Radiusvektors r die unabhängige Variable t einer entsprechenden, geeigneten Transformation zu unterwerfen [1]).

Etwas Sicheres über jene örtliche Lichtgeschwindigkeit wissen wir vorläufig nicht. Wäre sie [2]) $c = \frac{c_0}{\cos\psi}$, so würde die Einsteinsche Zeit identisch mit der Newtonschen Zeit, womit die Relativitätstheorie viel von ihrem für den Nichtrelativisten paradoxen Inhalt verlieren würde. Daß eine solche Hypothese [3]), die gleichbedeutend ist mit der etwas allgemeineren Annahme

$$c = c_0\left(1 + \frac{m}{r}\frac{k^2}{c^2} + \cdots\right) \tag{30}$$

(m ein Zahlenfaktor), sowohl die Perihelformel [4]) und in Verbindung mit dem einfachen, auf das Lichtquant ausgedehnten Newtonschen Gesetz auch die Formel der Lichtablenkung beeinflussen würde, ist klar. Was letztere anbelangt, so würde die Lichtablenkung [5]) am Sonnenrande

$$L = 2\,\frac{k^2}{c^2}\cdot\frac{1+m}{S} = (1+m)\,.\,0{,}878''. \tag{31}$$

Ähnlich würde die Rotverschiebung [6]) der Spektrallinien

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -m\,\frac{k^2}{c^2\,S},$$

d. h. für Licht von 4000 Å : 8,5 . m . 10^{-8} Å. Daraus und aus den Beobachtungen könnten vielleicht die notwendigen Grenzen für m und damit die endgültige Gestalt der Formel (30) vom Standpunkt der klassischen Mechanik ermittelt werden.

Endlich mag noch darauf hingewiesen werden, daß anscheinend die Relativisten nicht völlig im reinen sind, was ihr ds eigentlich physikalisch vorstellt. Mit bloßen Worten wie „Intervall der Raumzeitwelt“ ist wenig gewonnen. Offenbar ist ds nur dann [7]) eine wirklich

---

[1]) Vgl. Astr. Nachr. **222**, 56, 1924.

[2]) Vgl. Formel (29).

[3]) Für die ich mich nicht ohne weiteres einsetzen möchte, wenn es auch in Analogie mit der Schallgeschwindigkeit einleuchtend wäre, daß c von einem örtlichen Zustande des Äthers abhinge.

[4]) Vgl. ZS. f. Phys. **28**, 333, 1924.

[5]) Ebenda **25**, 244, 1924, Formel (24); S ist der Sonnenhalbmesser.

[6]) Ebenda, S. 245.

[7]) Im übrigen ist ds ein abstraktes rein mathematisches Gebilde, dessen Realität je nach dem philosophischen Standpunkt verschieden beurteilt werden wird.

physikalische, d. h. unserer Beobachtung zugängliche Größe, wenn [z. B. in (25)] entweder λ oder g_{44} gleich Null ist. Dann ist nämlich ds ein Bogenelement im R_3, wobei für $\lambda = 0$ das klassische Energieintegral, für $g_{44} = 0$ die elementare Formel für das Bogendifferential übrigbleibt.

Die nichteuklidische Berechnung der Planetenbahnen wird der Anhänger der klassischen Mechanik um so lieber dem Relativisten überlassen, als bekanntlich die Relativitätstheorie schon das in der klassischen Mechanik so klare und durchsichtige Zweikörperproblem nicht bemeistern[1]) kann und bis jetzt nur das Gravitationsfeld eines einzelnen im Raume festen Massenpunkts zu behandeln imstande ist, während doch ursprünglich diese Theorie die Physik dadurch auf einen höheren Standpunkt zu heben gedachte, daß sie mit völlig beliebig bewegten Koordinatensystemen arbeiten wollte.

Zusammenfassend dürfte endgültig feststehen: Die relativistische Perihelformel ist nach den Grundlagen der allgemeinen Relativitätstheorie nicht eindeutig. Welchen Wert auch schließlich verfeinerte Beobachtungen für die Anomalie des Merkurperihels ergeben werden, ein überzeugender Beweis für die Einsteinsche Theorie, vor allem für die Gleichungen der Tensorkomponenten des Einsteinfeldes, kann damit nicht erbracht werden.

Ludwigsburg, 2. Dezember 1925.

---

[1]) Eddington, a. a. O. S. 136: „Das Zweikörperproblem bleibt also in der Einsteinschen Theorie eine unerledigte Herausforderung an die Mathematiker."

Intensitätsmessungen in Bandenspektren.

Von **Rudolf Sewig** in Bonn.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1925.)

Nach neuem Verfahren wird der Intensitätsverlauf in einigen Stickstoff- und Cyanbanden gemessen und diskutiert.

In der Mehrzahl der bisherigen Intensitätsmessungen von Spektrallinien hat man sich bekanntlich der okularen Schätzung der Schwärzung der Linien auf einer photographischen Platte bedient. So hat z. B. Haferkamp[1]) zum erstenmal die Intensitätsverteilung in der Cyanbande 3883 ermittelt, wobei er mit dem so primitiven Verfahren alles nur Denkbare erreichte. Da aber die Linien, die er vergleicht, nicht alle auf dem geradlinigen Teil der Plattencharakteristik liegen, sondern z. B. um die Nullinie herum meistens unterexponiert sind, so sind die Intensitätsmessungen in Wirklichkeit nur Schwärzungsmessungen, in denen noch die nicht konstante Gradation der photographischen Platte steckt. Kritische Betrachtung und Berücksichtigung bei der Messung erfuhr dieser Fehler erst bei Frerichs und Frl. Fassbender[2]) an den durch Weber ausgewerteten Intensitätskurven der Kupferbanden und negativen Stickstoffbanden. Gegen das Vergleichen verschiedener Platten, wie es gelegentlich bei Haferkamp vorkommt, sowie gegen die Methode des „Schwärzungsmarken-Druckens“, die noch Goos[3]) in seiner Arbeit über das Viellinienspektrum des Wasserstoffs verwendet, ist immer einzuwenden, daß dadurch der „Intermittenzeffekt“ in die Messungen hineingebracht wird, über dessen Einfluß die Meinungen sehr auseinandergehen[3]). Das erste[4]) von allen diesen Fehlern freie Verfahren[5]) stammt von Dorgelo. Das Verfahren wurde von Frerichs[6]) so abgeändert, daß es auch im Ultraviolett und in Verbindung mit dem astigmatischen Konkavgitter verwendbar wurde. Leider macht aber die Benutzung einer Mattscheibe bei schwach emittierenden Lichtquellen sehr lange Belichtungszeiten

---

1) J. W. Haferkamp, Diss. Bonn 1909.

2) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 170, 1923; M. Fassbender, Diss. Bonn 1924, und ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924.

3) F. Goos, ZS. f. Phys. **31**, 229, 1925.

4) Abgesehen von der direkten Energiemessung mit Bolometer oder Thermosäule, die aber bisher in der Hauptsache nur im Ultrarot, in einigen wenigen Fällen, z. B. von Pflüger, auch im Ultraviolett, angewendet wurden.

5) H. B. Dorgelo, Diss. Utrecht 1924; ZS. f. Phys. **22**, 170, 1924.

6) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **31**, 305, 1925.



nötig. Außerdem ist es umständlich, damit in der Abneyschen Gitteraufstellung[1]) in höherer als der ersten Ordnung zu arbeiten, da das Raster oder doch das optische Bild desselben immer in der Tangente zu der Kassette liegen muß. Das vorliegende, speziell zur Intensitätsmessung bei großer Dispersion geeignete Verfahren hat Frerichs[2]) erdacht. Es wurde von Herrn Frerichs und mir gemeinsam zur Intensitätsmessung in Bandenspektren durchgebildet und hat sich dafür gut bewährt. Der Gang der Empfindlichkeit der photographischen Platte mit der Wellenlänge braucht nicht berücksichtigt zu werden, da der Gesamtmeßbereich sich bei der Cyanbande 3883 über 20 Å.-E., bei der Cyanbande 4216 über 31 und bei der N^+-Bande 3914 nur über etwa 45 Å.-E. erstreckt. Die so angestellten Messungen an der negativen Stickstoffbande 3914 und den Cyanbanden 3883 und 4216 bilden den Inhalt der vorliegenden Abhandlung.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Konen im Sommer und Herbst 1925 im Bonner Physikalischen Institut ausgeführt. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat finanziell das Zustandekommen der Arbeit ermöglicht. Ihr und der Helmholtzgesellschaft sei auch an dieser Stelle gedankt.

1. Fehlerquellen: Wesentliche Fehlerquellen sind:

a) Fehler, die durch die Methode bedingt sind:
   1. Die Ungenauigkeit der Eichung (Festlegung der Abschwächungsfaktoren der Drahtnetze).
   2. Die Fehler der photographischen Platte.
   3. Die Fehler beim Photometrieren.
   4. Ungenauigkeit im Mitteln der Werte, durch die die Schwärzungskurven hindurchgelegt werden.

b) Fehler, die nicht an der Methode liegen:
   1. Unaufgelöste Linien nahe der Kante.
   2. Unaufgelöste Feinstruktur.

Die Fehler beim Eichen der Drahtnetze sind in der erwähnten Arbeit ausführlich diskutiert. Der Mittelwert wird kaum um 2 bis 3 Proz. falsch sein.

Die Fehler der photographischen Platte fallen sehr stark ins Gewicht. Ihre Ursachen sind die Unregelmäßigkeiten im Korn, die bei schmalen Linien immerhin in Betracht kommende Korngröße und die Schleierschwärzung. Alle diese Umstände stören nicht so sehr bei gut

[1]) H. Konen, ZS. f. wiss. Phot. 1, 325, 1903.
[2]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. 35, 524, 1926.

durchexponierten Linien, als bei dem gerade interessantesten Teil des Bandenspektrums, den der Umgebung der Nullinie angehörenden sehr schwachen Linien, die häufig auch bei stundenlangen Belichtungszeiten in extremer Unterexposition erscheinen. Bei den schwachen Linien liegt der Wert der Schleierschwärzung in der Größenordnung der Schwärzungen der Linien selbst. Man kann aber auch da die Schwärzungskurven relativ gut bestimmen, da ihre Form durch die zahlreicher durchexponierter Linien gut bekannt ist.

Die Fehler beim Photometrieren sind bei entsprechender Behandlung des Photometers von so kleiner Größenordnung, daß sie praktisch nicht in Betracht kommen. Zum Photometrieren wurde das photoelektrische Mikrophotometer von Koch und Goos benutzt, welches das Institut einer Stiftung der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft verdankt.

Sehr wesentlich sind die Fehler, die durch mangelhafte Auflösung der Linien nahe der Kante, durch Überlagerungen und durch unaufgelöste Feinstruktur entstehen. Theoretisch sind ja die Schwärzungen zweier Linien schon gefälscht, wenn das in ihrer Mitte liegende Minimum nicht ganz bis zur Schleierschwärzung herunterkommt; praktisch kann man jedoch noch die Schwärzungen von viel enger benachbarten Linien als genügend richtig annehmen, wie folgende Überlegung zeigt. Man kann nämlich die Schwärzungskurven der einzelnen Linien (die im Idealfall einer Funktion e^{-x^2} entsprechen) durch ein Paar zum Maximum symmetrische gerade Linien annähren. Bezeichnet nun b die Breite jeder Linie und a ihren gegenseitigen Abstand, so zeigt die Fig. 1, daß für alle $a \geqq \frac{1}{2} b$ die Maxima richtig sind. Der Fall $a < \frac{1}{2} b$ kommt aber praktisch nur im Kantengebiet vor. Solche Linien zu messen, habe ich von vornherein verzichtet. Es folgt daraus natürlich, daß bei gleicher Auflösung die Wellenlängen bis zu wesentlich höheren Laufzahlen gemessen werden können als die Intensitäten.

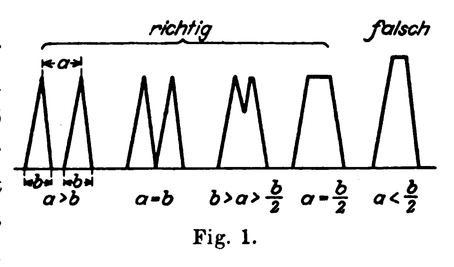


Fig. 1.

Auch die unaufgelöste Feinstruktur müßte die Intensitäten wesentlich fälschen können, nämlich je nach der Aufspaltung um 0 bis 100 Proz. vergrößern[1]). Die experimentelle Entscheidung, wieweit dies der Fall

[1]) Vgl. jedoch G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **33**, 163, 1925; außerdem Physica **5**, 178, 1925.

ist, ist unmöglich, da die Feinstrukturkomponenten bei den Gliedern kleiner Ordnungszahl zu wenig aufgespalten sind, als daß sie sich bei der verwendeten Dispersion trennen ließen.

Abschließend läßt sich über die Genauigkeit sagen: Bei den gut durchexponierten Linien ist der mittlere Fehler kaum größer, als ihn Dorgelo angibt, nämlich 3 bis 4 Proz., bei den schwachen Linien in der Umgebung der Nullinie kann er bis auf 10 bis 15 Proz. anwachsen. Man vergleiche im übrigen hierzu das im dritten Abschnitt bei den Stickstoffbanden Gesagte.

2. Die Cyanbanden. Die Cyanbanden wurden ebenso wie die negativen Stickstoffbanden in zweiter Ordnung an einem 6,4-m-Konkavgitter des Bonner Instituts aufgenommen. Bei den Gitteraufnahmen hat mir Herr Frerichs in dankenswerter Weise geholfen. Von den photographierten Banden der zweiten Gruppe erwiesen sich nur die Banden 3883 und 4216 zur Messung geeignet. Denn hinter der zweiten Kante, wo schon die Identifizierung der Linien die größten Schwierigkeiten macht, ist eine Intensitätsmessung unmöglich.

Die Cyanbanden wurden teils im Kohlen-Lichtbogen, teils im Geisslerrohr erzeugt. Bei einigen Aufnahmen brannte der Kohlenbogen in atmosphärischer Luft, bei anderen in einer mit verdünnter Luft gefüllten Vakuumbogenlampe. Für die Röhrenaufnahmen wurde die von Konen und Jungjohann[1]) angegebene Form der H-förmigen Quarzröhre mit eingeschliffenen Nickelstahlelektroden verwendet. Zur Steigerung der Stromdichte in der Kapillare wurde der von Konen und Jungjohann angegebene Kunstgriff der sich selbst erhitzenden Glühkathode angewendet. Betrieben wurde die Röhre mit einer 1200-Volt-Gleichstrommaschine. Die Stromstärke betrug 0,4 bis 0,5 Amp., die Klemmenspannung an der Röhre während des Betriebes 400 bis 600 Volt. Die Röhre war an eine Gaedesche Stahl-Diffusionspumpe angeschlossen, welche in langsamem Strom ein Gemisch aus Luft und Kohlenoxyd durch das Rohr hindurchsaugte. Das Kohlenoxyd war durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in Ameisensäure dargestellt. Weitere Aufnahmen wurden mit der Röhre gemacht, wobei dem Füllgas geringe Mengen von Argon oder von Neon zugesetzt waren. Nimmt man erheblichere Edelgasmengen, so sinkt die Gesamtemission so stark, daß man viele Stunden belichten muß. Darauf habe ich verzichtet, da der Intensitätsabfall sowie das Zusammenrücken der Maxima nach der Nullinie mit

[1]) H. Konen und W. Jungjohann, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 128 ff., 1910.

Tabelle 1. Cyan 3883. (Luftbogen.)
(— bedeutet nicht gemessen wegen Plattenfehler oder Überlagerung.)

m	J	m	J	m	J
R 1	—	9	65	45	77
2	22	10	68	46	77
3	29	11	—	47	75
P 1	—	12	—	48	—
2	22	.		49	—
3	28	.		50	—
4	35	.		51	68
5	40			52	—
6	44			53	—
7	51			54	—
8	61			59	54

Tabelle 2. Cyan 3883. (Vakuumbogen.)

m	J	m	J	m	J
R 1	20	9	61	42	71
2	30	10	66	43	—
3	35	11	72	44	—
P 1	21	12	77	45	—
2	29	13	—	46	—
3	35	14	87	47	—
4	42	15	90	48	—
5	45	16	100	49	—
6	49	17	—	50	62
7	55	18	93	55	56
8	—			59	53

Tabelle 3. Cyan 3883. (Röhre.)

m	J	m	J	m	J
R 1	—	5	—	47	35
2	38	6	67	48	—
3	43	7	75	49	—
P 1	—	8	—	50	32
2	37	9	81	51	—
3	47	10	—	52	—
4	—	14	90	53	29

Tabelle 4. Cyan 3883. (Röhre mit Argon.)

m	J	m	J	m	J
R 1	—	9	74	50	—
2	42	10	78	51	
3	49	11	—	52	40
P 1	—	12	—	53	—
2	—	13	83	54	—
3	15	44	50	55	—
4	52	45	46	56	37
5	—	46	—		
6	63	47	44		
7	—	48	—		
8	71	49	42		

Tabelle 5. Cyan 3883. (Röhre mit Neon.)

m	*J*	*m*	*J*
R 1	31	44	41
2	44	45	38
3	51	46	38
P 1	33	47	—
2	44	48	35
3	57	49	—
4	—	50	—
5	—	51	33
6	—	52	—
7	—	53	—
8	86	54	—
		55	28

Tabelle 6. Cyan 4216. (Luft.)

m	*J*	*m*	*J*
R 1	—	*P* 3	42
2	42	4	49
3	51	6	57
4	55	8	69
5	59	10	75
6	67	12	83
7	—	35	100
8	74	40	93
12	83	45	88
		50	80
		55	70
		57	62

wachsendem Partialdruck des Edelgases durch die Untersuchungen von Steubing und Toussaint[1]) und von Otsuka[2]) an den positiven Stickstoffbanden an den Cyanbanden als sichergestellt gelten kann.

Die meisten Platten wurden mit Glycin 1 : 2 entwickelt, das auch bei längerem Spülen einen glasklaren schleierfreien Untergrund ergab. Nur einige der stark unterexponierten Edelgasaufnahmen wurden mit Metolhydrochinon 1 : 5 hervorgerufen.

Als Ergebnis der Untersuchungen an den Cyanbanden ergab sich:

1. Daß mit abnehmenden Druck, also vermutlich abnehmender Temperatur, das Intensitätsmaximum des *P*-Zweiges nach kleineren Laufzahlen rückt.

2. Daß im übrigen die Haferkampschen Messungen qualitativ richtig sind, mit Ausnahme des zu schnellen Anstiegs der Verteilung in

---

[1]) W. Steubing u. M. Toussaint, ZS. f. Phys. **21**, 128, 1924; M. Toussaint, ebenda **19**, 271, 1923.

[2]) O. Otsuka, Diss. Bonn 1925, erscheint demnächst.

der Nähe der Nullinie und der Werte direkt an der ersten Kante. Ersteres erklärt sich dadurch, daß diese Linien wahrscheinlich auch bei Haferkamp in dem steil ansteigenden Gebiet der Unterexposition liegen, letzteres durch die Überlagerungen in der Kantennähe, worauf schon oben hingewiesen wurde. Sie würde wohl auch Haferkamp aufgefallen sein, wenn er die fundamentale Bedeutung der Nullinie schon gekannt hätte.

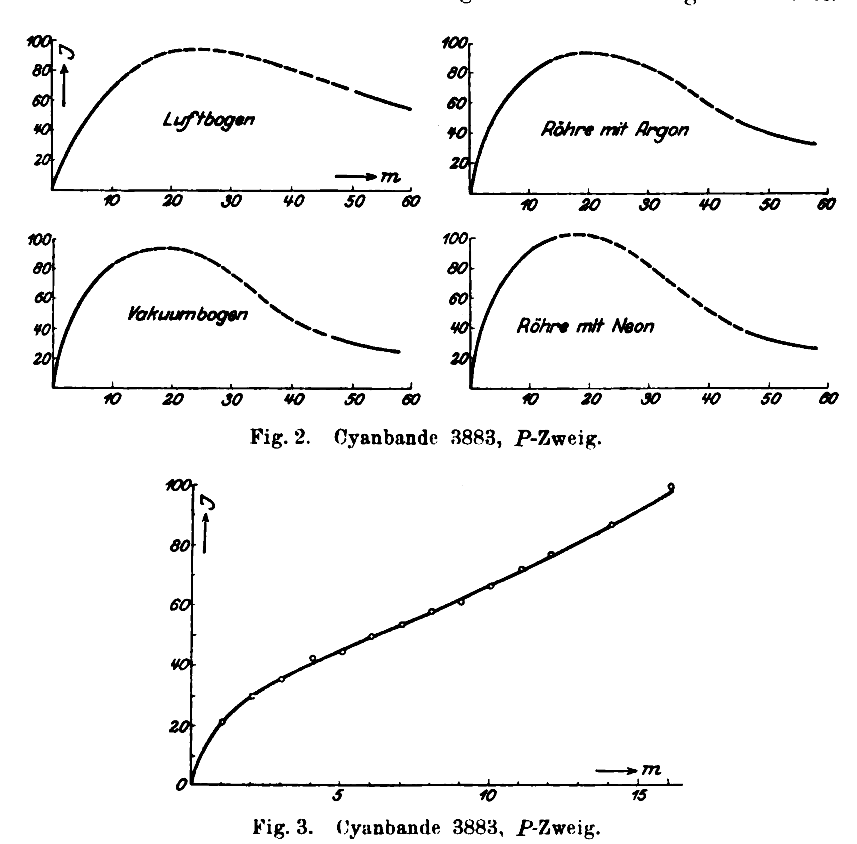


Fig. 2. Cyanbande 3883, P-Zweig.

Fig. 3. Cyanbande 3883, P-Zweig.

3. Die Unsymmetrie in den Intensitäten der Zweige ist bei 3883 nicht sicher festzustellen, bei 4216 ist der R-Zweig stärker.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1 bis 5, den Fig. 2 und 3 niedergelegt. Ein Beispiel für den Verlauf der Schwärzungskurven gibt Fig. 4.

3. Die negativen Stickstoffbanden. Für die Erzeugung der Stickstoffbanden wurde eine kugelförmige Entladungsröhre mit geschlitzter Eisenkathode verwendet, die in einem wassergefüllten Kasten stand.

Die in der Tabelle angegebenen Werte für die Intensitäten sind Mittelwerte, die aus drei Aufnahmen, von denen zwei je zweimal photo-

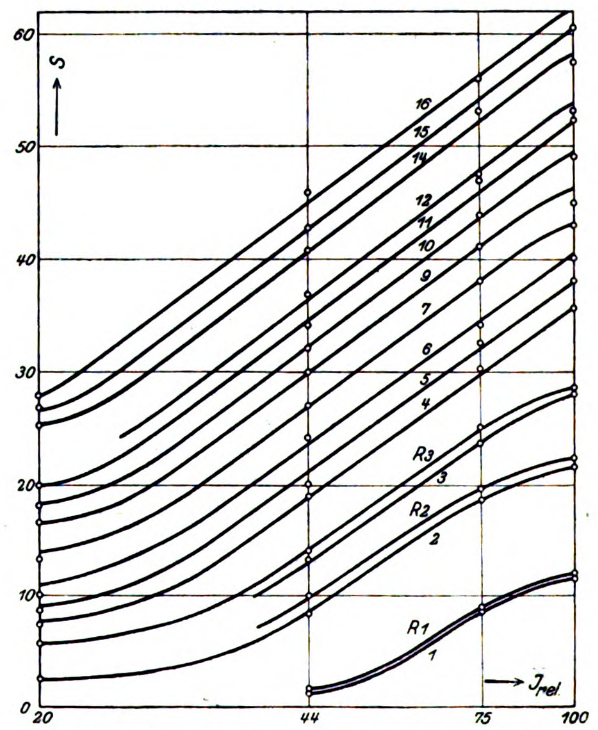


Fig. 4. Schwärzungskurve aus der Cyanbande 3883.

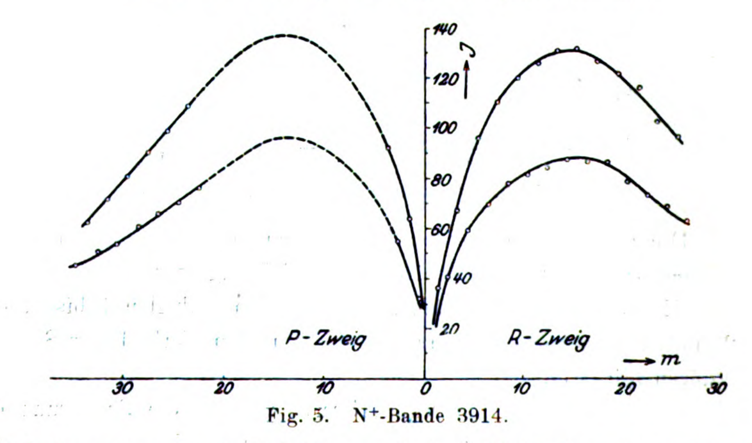


Fig. 5. N^+-Bande 3914.

metriert wurden, durch Reduktion auf einen Maßstab gewonnen wurden. Dadurch wurde der mittlere und der wahrscheinliche Fehler der um die

richtige Kurve streuenden Mittelwerte der aus diesen drei Platten entnommenen Intensitäten auf den $\sqrt{3}$-ten Teil heruntergedrückt. Im übrigen gilt über die Genauigkeit das oben unter 1. Gesagte.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 7 und in den Kurven der Fig. 5 enthalten.

Tabelle 7. Negative Stickstoffbande 3914.

m	J	m	J	m	J
R 0,5	0	R 16,5	86,0	P 4,5	Kante
1,5	35,5	17,5	126,0	21,5	
2,5	40,5	18,5	86,0	22,5	75,0
3,5	66,5	19,5	121,0	23,5	108,0
4,5	59,0	20,5	78,0	24,5	69,5
5,5	95,5	21,5	116,0	25,5	97,0
6,5	69,0	22,5	72,5	26,5	65,0
7,5	109,5	23,5	102,0	27,5	89,0
8,5	76,5	24,5	68,5	28,5	60,0
9,5	119,0	25,5	95,5	29,5	80,0
10,5	80,5	26,5	62,0	30,5	52,5
11,5	125,0	P 0,5	31,0	31,5	71,0
12,5	83,0	1,5	62,5	32,5	50,0
13,5	130,0	2,5	53,5	33,5	61,5
14,5	86,5	3,5	91,0	34,5	44,0
15,5	131,0				

Als wesentlich ist von den Ergebnissen hervorzuheben:

1. Die bereits von Frerichs[1]) an den Kupferbanden und von Frl. Schwan[2]) an den Cyanbanden gefundene Unsymmetrie der Intensitäten im P- und R-Zweig wird für die Stickstoffbande bestätigt. Im Einklang mit den Ergebnissen von Frl. Fassbender[3]) ist also festzustellen, daß der P-Zweig intensiver als der R-Zweig ist, und zwar sind von den im P-Zweig und R-Zweig beobachteten Gliedern alle P-Glieder intensiver als die R-Glieder gleicher Laufzahl; ein Überschneiden der Kurven tritt also nicht ein.

2. Das Verhältnis $P(m):R(m)$ stellt keine Konstante, sondern eine monotone Funktion der Laufzahl dar. Die Form dieser Funktion ist nicht mit Sicherheit anzugeben, da für jeden Zweig nur 8 bzw. 7, für jeden Halbzweig also nur 4 bzw. 3 gemeinsame Punkte vorliegen. Die Werte $P(m):R(m)$ sowie $P(m-1):R(m+1)$ (gleiche Anfangs- und gleiche Endzustände) sind in der Fig. 6 und der Tabelle 8 angegeben.

[1]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 170, 1923.
[2]) M. Schwan, Diss. Bonn 1922; vgl. jedoch Haferkamp, l. c. S. 16 unten.
[3]) M. Fassbender, l. c.



Tabelle 8. Stickstoffbande 3914.

m	$\frac{P(m)}{R(m)}$	$\frac{P(m-1)}{R(m-1)}$	m	$\frac{P(m)}{R(m)}$	$\frac{P(m-1)}{R(m-1)}$
1,5	1,76	0,75	23,5	1,06	1,09
2,5	1,34	0,94	24,5	1,01	1,13
3,5	1,37	0,90	25,5	1,02	1,12
22,5	1,04	—	26,5	—	1,16

3. Das Verhältnis der auf gleiche Laufzahl reduzierten Glieder eines Zweiges [1]), das Verhältnis also der Ordinaten der beiden Halbzweige, ist nicht konstant, sondern eine Kurve von ähnlichem Aussehen wie die Intensitätskurven selbst. Das Ergebnis steht in Widerspruch mit einer Mitteilung von Hulthén an Dieke [2]), daß das Verhältnis konstant 1 : 2 wäre. Wieviel davon aber durch mangelhafte Auflösung der Feinstruktur oder durch etwaiges Ausfallen einiger Feinstrukturkomponenten zu erklären ist, läßt sich vorläufig noch nicht entscheiden.

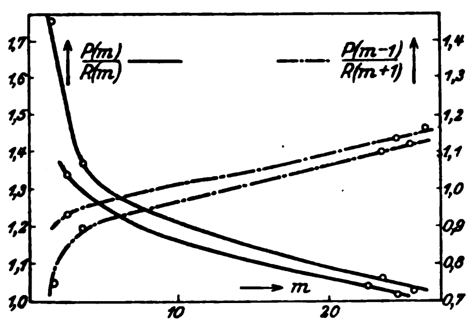


Fig. 6. N⁺-Bande 3914. Verhältnis entsprechender Linien in beiden Zweigen.

4. Theorie. In der letzten Zeit ist eine große Reihe theoretischer Arbeiten über die Intensitätsverteilung in den Bandenspektren erschienen [3]). Für den vorliegenden Fall der negativen Stickstoffbanden kam Dieke (wesentlich ebenso wie Fowler und Kemble) zu dem Ansatz:

$$J = f(m)\, e^{\frac{-E_{\text{kin}}}{kT}},$$

wobei Kemble korrespondenzmäßig, Dieke nach den Burger-Dorgeloschen Summenregeln den temperaturunabhängigen Faktor $f(m)$ als eine lineare Funktion von m bzw. von der inneren Quantenzahl j ermittelte. Für j ergibt die Landésche Strukturregel [4]) zwei verschiedene Werte. Aus:

$$(K + R) - \tfrac{1}{2} \geqq j \geqq (K - R) + \tfrac{1}{2}$$

[1]) R. Mecke, Phys. ZS. **25**, 597, 1924.

[2]) G. H. Dieke, l. c., Anmerkung auf S. 167.

[3]) Derselbe, l. c.; E. C. Kemble, Phys. Rev. **25**, 1, 1925; R. H. Fowler, Phil. Mag. **49**, 1272, 1925.

[4]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923; R. Mecke, ebenda **28**, 261, 1924.

folgt für $K = m$ und $R = \frac{1}{2} r = 1$ (die permanente Multiplizität der N^+-Bande), daß

$$m + \frac{1}{2} \geqq j \geqq m - \frac{1}{2}$$

ist. Da nun nach Landé j für ein geradzahliges „Multiplett" immer

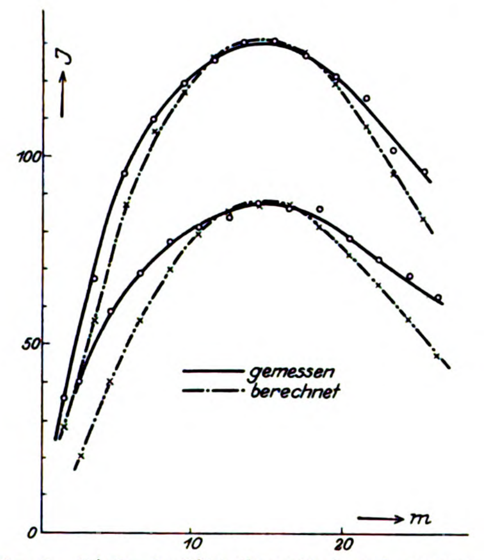


Fig. 7. N^+-Bande 3914 theoretisch und gemessen.

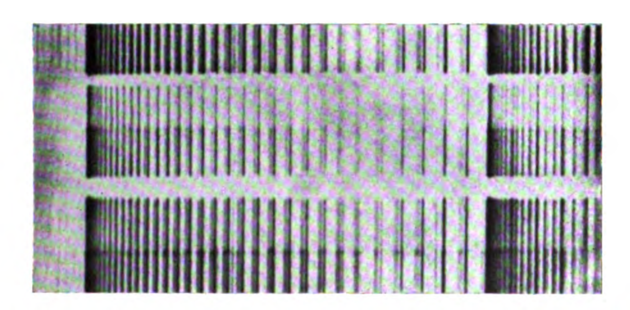


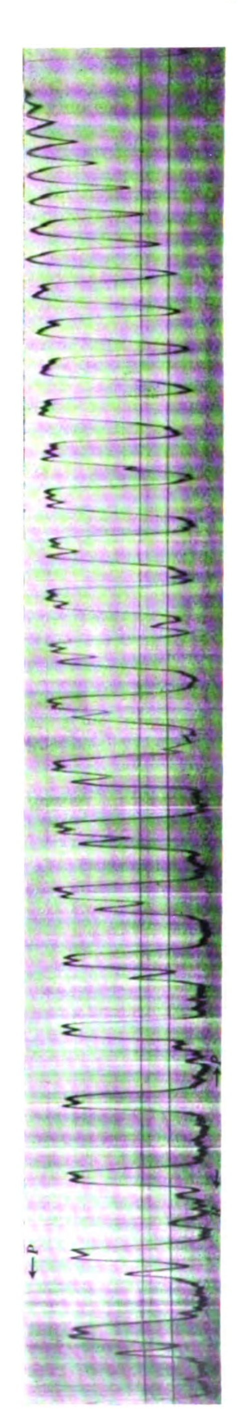
Fig. 8. Eine nach dem Verfahren von Frerichs hergestellte Aufnahme der Cyanbande 3883.

ganzzahlig ist, ergibt die Regel zwei Werte für j. Aber aus der Forderung R (0,5) $= 0$ (die Intensität der Nullinie) folgt, daß

$$m^* = j = m - \frac{1}{2}$$

sein muß. Setzt man also nach Kemble oder Dieke

$$J = a\, m^*\, e^{-b\, m^2},$$



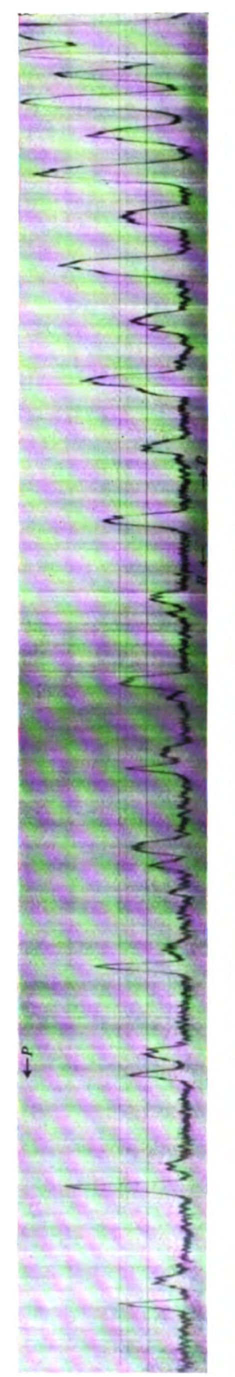


Fig. 9. Photometerkurven der Cyanbande 3883 und der N^+-Bande 3914.

so müßte diese Formel in erster Näherung die gemessenen Intensitäten wiedergeben. Die Konstanten a und b wurden aus Ordinate und Abszisse des gemessenen Maximums bestimmt. Sie ergeben sich als

$$a = \frac{J_{\max}}{m_{\max}} e^{1/2} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{2\,m_{\max}^2}\,.$$

Die berechnete Kurve muß die Kurve der gemessenen Intensitäten im Maximum berühren. Besser wäre es, die Koeffizienten so zu bestimmen, daß die Kurven sich bei wachsenden m asymptotisch näher kommen. Wie man aber aus der Fig. 7 entnimmt, genügt es hierzu nicht, die Konstante a zu verändern, weil sich dadurch nur der Maßstab der Kurve ändern würde, aber nicht die Form. Es gelingt auch nicht, den Unterschied etwa dadurch zu erklären, daß die Intensitäten der unaufgelösten Dubletts gefälscht sind. Denn dann müßte der Unterschied $J_{\text{berechnet}} - J_{\text{gemessen}}$ eine monotone Funktion der Laufzahl sein. Man vergleiche hierzu übrigens noch die bei Dieke (l. c.) angegebene Folgerung aus dem Kratzerschen Termansatz, nach welcher die Intensitäten der aufgelösten Dubletts gar nicht gefälscht sein dürfen.

Dadurch, daß man einen erweiterten Ansatz von der Form

$$J = a\,(m - c)\,e^{-b\,(m-d)^2}$$

macht, kann man natürlich durch Hinzunahme weiterer Beobachtungspunkte eine beliebig genau zu approximierende Interpolationskurve gewinnen. Dadurch würden aber die Koeffizienten $a, b, \ldots$ ihren physikalischen Sinn verlieren.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die bisher vorhandenen theoretischen Ansätze weder den Intensitätsverlauf innerhalb eines Zweiges noch die relativen Intensitäten der Linien gleichen Anfangs- bzw. Endterms in den verschiedenen Zweigen hinreichend beschreiben (letzteres allerdings nur, wenn man von den unkontrollierbaren Fehlern durch mangelhafte Auflösung der Feinstruktur absieht). Das Intensitätsverhältnis der auf gleiche Laufzahl reduzierten Glieder eines Zweiges ist keine Konstante.

Eine Anordnung zur photographischen Spektralphotometrie bei großer Dispersion.

Von **R. Frerichs** in Bonn.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. Dezember 1925.)

(Nach gemeinsam mit R. Sewig ausgeführten Versuchen.)

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.

In der üblichen Weise werden die zu photometrierenden Spektrallinien in verschiedenen Intensitätsstufen photographiert und die relativen Intensitäten aus den durch mikrophotometrische Auswertung gewonnenen Schwärzungskurven berechnet. Zur Abschwächung dienen Drahtgewebe und die einzelnen Stufen werden, da das Konkavgitter infolge Astigmatismus keine gleichzeitige Abbildung der Abschwächer auf die Linien erlaubt, periodisch abwechselnd durch eine mechanische Blende belichtet. Die einzelnen Perioden sind dabei groß gegenüber Intermittenz und klein gegenüber Gesamtbelichtung, so daß sich Fehler infolge Inkonstanz der Lichtquelle herausheben.

Die Auffindung der zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den Intensitäten der Spektrallinien, die sich vor allem an die Arbeiten des Utrechter Instituts anknüpft, läßt einen Ausbau der exakten photographischen Spektralphotometrie auf kompliziertere Fälle — Feinstrukturen, Zeemaneffekte und Bandenspektra — unter Anwendung größter Dispersion wünschenswert erscheinen. Vielfach ausreichend erweist sich ein kürzlich vom Verfasser angegebenes Verfahren[1]), das den Astigmatismus des Konkavgitters in Verbindung mit Rastern zur Schwächung der Spektrallinien auf bekannte Beträge benutzt, aus denen dann durch mikrophotometrischen Vergleich die relativen Linienintensitäten gefunden werden. Ein anderer Weg ist jüngst im Utrechter Institut beschritten worden bei einer Untersuchung der Zeemankomponenten, indem die theoretisch zu erwartenden Werte nach mikrophotometrischer Auswertung der Spektrogramme zur Rekonstruktion der Schwärzungskurven benutzt wurden, deren glatter und typischer Verlauf die Richtigkeit der Annahme bestätigt[2]). Diese Methode erweist sich jedoch nur dort brauchbar, wo die Theorie ein sicherer Führer ist, sie versagt bei Untersuchungen, die im hiesigen Intitut in Angriff genommen sind und die sich vor allem mit der Intensitätsverteilung in Bandenspektren befassen.

---

[1]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **31**, 305, 1925.
[2]) W. C. van Geel, ebenda **33**, 836, 1925.



Das hierzu ausgearbeitete Verfahren ist im großen und ganzen das übliche: Die einzelnen Spektrallinien werden in eine Anzahl von Feldern unterteilt, die bestimmten Bruchteilen der auffallenden Gesamtenergie entsprechen. Wegen der Inkonstanz der meisten spektroskopischen Lichtquellen müssen diese Teilaufnahmen stets gleichzeitig belichtet werden. Dies führt beim Konkavgitter zu Schwierigkeiten, da der Astigmatismus eine direkte Abbilung irgendwelcher Abschwächer auf die Linien verhindert. Man kann nun die einzelnen Felder auch abwechselnd periodisch belichten, sofern man nur die Perioden klein wählt

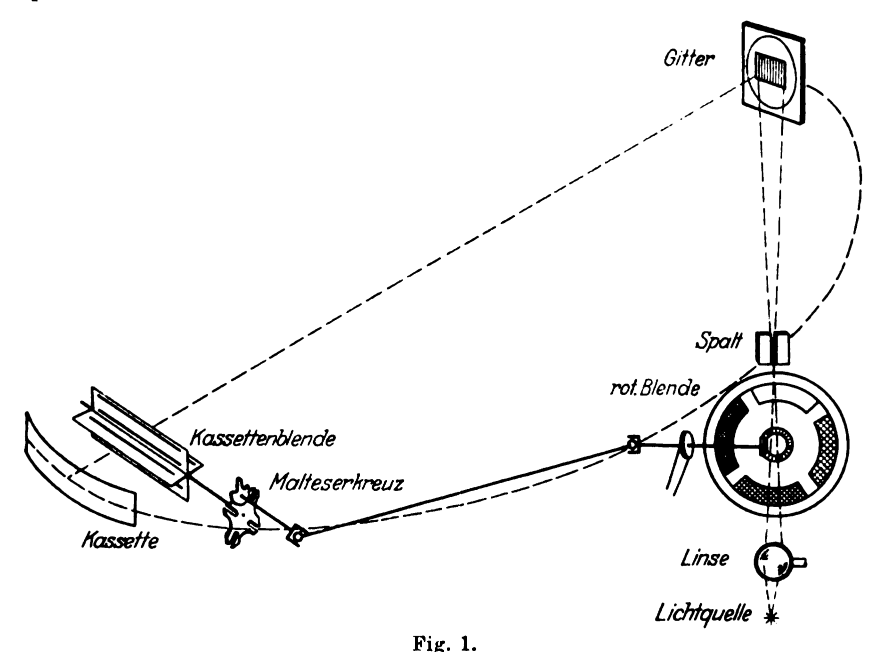


Fig. 1.

gegenüber der Gesamtbelichtungszeit, so daß sich Schwankungen der Lichtquelle im Mittel herausheben, andererseits groß genug, um einen „Intermittenzeffekt" zu vermeiden. Dies läßt sich bei einem Konkavgitter in der bekannten Bonner Aufstellung[1]) leicht auf folgende Weise erreichen.

In der Kassette befindet sich dicht vor der Platte eine Welle mit vier geschlitzten Flügeln (siehe Fig. 1). Diese Welle wird durch ein — in der Kinematographentechnik übliches — „Maltheserkreuzgetriebe" ruckweise um je 90° gedreht und gibt dabei durch die Anordnung der

[1]) H. Konen, ZS. f. wiss. Photogr. 1, 325, 1903.



Schlitze bei jeder der vier Stellungen verschiedene Streifen der einzelnen Spektrallinien zur Belichtuug frei. Synchron mit dieser Blende dreht sich, durch eine Kardangelenkwelle gekuppelt, vor dem Spalt eine Scheibe, die in drei Ausschnitten Abschwächer in Form von verschieden dichten Drahtnetzen enthält, während der vierte dem Lichte der Lichtquelle ungeschwächten Durchgang gestattet. Die Phase zwischen Scheibe und Kassettenblende ist so gewählt, daß die Schaltung — wie bei einem Kinematographen — im Augenblick der Verdunklung durch die undurchlässigen Teile zwischen den Abschwächern erfolgt. Durch die Anordnung der Schlitze wird jede Spektrallinie in fünf aneinander anstoßende und je 1 mm breite Streifen zerteilt; die drei inneren entsprechen dabei den drei Abschwächern, die beiden äußeren dienen zur Kontrolle der gleichmäßigen Beleuchtung der Spektrallinien bei ungeschwächtem Durchgang des Lichtes durch die freie Öffnung. Die Länge der einzelnen Streifen wurde so gering gewählt — 1 mm —, um eine gleichmäßige Beleuchtung des benutzten Teiles der Spektrallinie zu gewährleisten. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Blenden richtet sich nach der Gesamtbelichtungszeit und beträgt bei mehrstündigen Aufnahmen schwacher Spektren 4 sec/Umdr.

Als Abschwächer dienen, wie es vielfach in der Photometrie und Astrophotometrie üblich ist [1]), Drahtgewebe verschiedener Feinheit, die den Vorteil gleichmäßiger Schwächung im ganzen Spektralbereich besitzen. Die Bestimmung der Durchlässigkeit wurde in der Anordnung selbst vorgenommen unter Benutzung der Proportionalität zwischen Spaltweite und Intensität des kontinuierlichen Spektrums. Dazu wurde eine Mattscheibe durch eine größere mit konstanter Unterspannung brennende Nitralampe gleichmäßig beleuchtet und auf den Spalt abgebildet. Die Spaltweite selbst wurde in acht Stufen von 0,1 bis 0,8 mm mit Okularmikrometer eingestellt und jedesmal ein schmaler Bereich aus dem kontinuierlichen Spektrum unter Zwischenschaltung der oben beschriebenen Vorrichtung photographiert. Der Spalt erschien im Strahlengang stets gleichmäßig scharf, so daß Fehler durch Reflexion an den Spaltbacken nicht in Betracht kommen. Der Fehler der Einstellung beträgt bei der geringsten Weite von 0,1 mm höchstens 2 Proz., bei den größeren Werten verringert er sich entsprechend. Die große Dispersion des benutzten Gitters von 0,78 Å.-E./mm schließt bei den verwendeten Spaltweiten Fehler durch Verunreinigung des kontinuierlichen Spektrums aus. Der

[1]) Vgl. K. Schaum, Deutsche Optische Wochenschrift 1917, S. 113.

Fortfall von Linsen oder Spiegeln beim Konkavgitter schließt außerdem bei der gewählten Anordnung alle durch Reflexion oder Zerstreuung an optischen Flächen entstandenen Fehler aus. Die Aufnahmen wurden mit einem Mikrophotometer[1]) nach Koch-Goos photometriert und die Durchlässigkeit der einzelnen Abschwächer durch „Aufschiebung der Schwärzungskurven“[2]) aus den bekannten Intensitäten des durch die Spaltvariation veränderten kontinuierlichen Lichtes ermittelt. Die Resultate aus drei Aufnahmen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Abschwächer	Aufnahme 1 Proz.	Aufnahme 2 Proz.	Aufnahme 3 Proz.	Mittel Proz.
0	100	100	100	100
1	75,5	75,5	73	74,7
2	47,5	43,0	45,5	45,2
3	20	21	19,2	20,1

Die Abweichungen von wenigen Prozent sind hauptsächlich durch die Fehler der photographischen Platte bedingt.

Auf diese Weise gelingt es also, selbst in höheren Ordnungen großer Konkavgitter die einzelnen Spektrallinien auf bestimmte Beträge abzuschwächen und damit die Schwärzungskurve der Aufnahme zu konstruieren, aus der die relativen Intensitäten spektral hinlänglich benachbarter Linien bestimmt werden können. Die Aufnahme des Spektrums einer energetisch geeichten Lampe mit derselben Anordnung auf der gleichen Platte ermöglicht dann auch den Vergleich innerhalb ausgedehnter Spektralbereiche. Die gesamte Belichtungszeit wird dabei durch die periodisch unterbrochene Belichtung nur auf das Vierfache verlängert, so daß auch relativ lichtschwache Spektren untersucht werden können. Über eine nach dieser Methode ausgeführte Untersuchung des Intensitätsverlaufs in den Linienserien einzelner Bandenspektra vgl. die gleichzeitig erscheinende Veröffentlichung von R. Sewig.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, November 1925.

---

1) Das Mikrophotometer erhielt das Institut durch Stiftung von der Notgemeinschaft und der Helmholtzgesellschaft, wofür auch hier gedankt sei.

2) H. C. Burger und P. H. van Cittert, Kon. Ak. van Wet. Amsterdam **22**, Nr. 5, 1920.

Über das Funkenspektrum des Kaliums.

Von **Wilhelm Dahmen.**

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 3. Dezember 1925.)

Es wird der Versuch gemacht, in den bereits früher vom Verfasser gemessenen Linien des Kaliumfunkenspektrums Ansätze von Gesetzmäßigkeiten nachzuweisen.

Ich schicke zunächst eine Übersicht über das hauptsächliche zurzeit vorliegende Material voraus, das den Verschiebungssatz im System der Elemente betrifft. Die Elemente sind nach dem natürlichen System geordnet. Auf die Multiplettstruktur weisen die römischen Ziffern hin. Außer der bei Paschen-Götze und Sommerfeld angegebenen Literatur ist die größere Zahl der neu erschienenen Arbeiten mit verwendet. In jüngster Zeit sind noch einige weitere hinzugekommen, die aber am wesentlichen Bilde nichts ändern oder noch der Prüfung bedürfen, wie z. B. bei Cu. Die Zahlen vor den Symbolen der Elemente bedeuten die Ordnungszahlen. Wasserstoff und Helium sind aus bekannten Gründen fortgelassen.

Es liegt nahe, das Gebiet Alkalifunken- bzw. Edelgasbogenspektren auf die Gültigkeit des Verschiebungssatzes hin zu untersuchen. Zu diesem Zweck sind einige Alkalifunken- und Edelgasspektren im Bonner Physikalischen Institut photographiert und gemessen worden. Zunächst wurden Caesium[1]) und Rubidium[2]) untersucht[3]). In der vorliegenden Arbeit soll über Untersuchungen im Kaliumfunkenspektrum berichtet werden.

Das Kaliumfunkenspektrum wurde zuerst aufgenommen im Jahre 1894 von Eder und Valenta[4]), jedoch handelte es sich hierbei um ein Gemisch von Bogen- und Funkenlinien. Weitere Messungen folgten dann 1909 von Schillinger[5]) und kurz darauf von Nelthorpe[6]) sowie 1921 von Mc Lennan[7]). Schließlich wurde das Spektrum noch von

[1]) A. Sommer, Ann. d. Phys. **75**, 163, 1924.

[2]) A. Reinheimmer, ebenda **71**, 162, 1923.

[3]) Weitere Messungen an Rb und Kr sind inzwischen von Herrn Osuka ausgeführt worden.

[4]) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **61**, 347, 1894.

[5]) R. Schillinger, Wien. Sitzungsber. **118** [2a], 605, 1909.

[6]) E. H. Nelthorpe, Astrophys. Journ. **41**, 16, 1909.

[7]) F. C. Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. **100**, 182, 1921.

Zeeman und Dik[1]) untersucht. In einer weiteren Arbeit[2]) berichten die letzteren Verfasser über die bisherigen Messungen und über die verschiedenen Arten der Anregung des Funkenspektrums. Außerdem sei auf eine Abhandlung von Foote, Meggers und Mohler[3]) hingewiesen, die das Spektrum unter Variation der Spannung untersuchen und eigene Messungen veröffentlichen.

Die Ergebnisse meiner Messungen wurden bereits früher[4]) veröffentlicht. Die Linien des Funkenspektrums gelangen hier noch einmal zum Abdruck unter Angabe der Gesetzmäßigkeiten, die sich aus den Tabellen 3, 5 und 6 ergeben.

Die Alkalifunkenspektren sollen eine Analogie zu den Bogenspektren der Edelgase zeigen. Während einige Edelgasspektren vollständig analysiert sind, ist dies noch bei keinem der Alkalifunkenspektren gelungen. Bei Rubidium und Caesium[5]) wurde ein System konstanter Schwingungszahldifferenzen nachgewiesen, wobei die $\Delta\nu$ das eine Mal mit wachsenden, das andere Mal mit fallenden Schwingungszahlen auftreten. Neuerdings wurden nun von Nissen[6]) 60 Linien des K^+-Spektrums in Serien geordnet. Nissen benutzt zur Einordnung 24 p-Terme, obwohl anzunehmen ist, daß man, entsprechend den Ergebnissen bei Helium, Neon und Argon, mit 18 Termen auskommen müßte. Schließlich weisen De Bruin und Zeeman[7]) noch 25 Linien mit konstanter Schwingungszahldifferenz nach.

Das Aufsuchen weiterer konstanter Differenzen schien auch anfangs für meine Untersuchungen angebracht zu sein. Jedoch glaubte ich, auf anderem Wege schneller zum Ziele zu kommen.

Die Kenntnis konstanter $\Delta\nu$ führt im allgemeinen zur Berechnung bestimmter Energieniveaus, die dann weiter zur Seriendarstellung der Spektren führen. Das Seriensystem gibt Aufschluß über die Bahnen und die Anzahl der sich in ihnen befindenden Elektronen. Bei Wasserstoff konnte aus den Termen der mathematische Ausdruck für die Bewegung der Elektronen hergeleitet werden. Je größer die Ordnungszahl eines Elementes ist, um so mehr weichen die Bahnen von der Wasserstoffbahn

1) P. Zeeman und H. W. J. Dik, Proc. Amsterdam **25**, 67, 1922.

2) Dieselben, Ann. d. Phys. **71**, 162, 1923.

3) P. D. Foote, W. P. Meggers und F. L. Mohler, Astrophys. Journ. **55**, 145, 1922.

4) W. Dahmen, ZS. f. Phys. **29**, 264, 1925.

5) L. A. Sommer bzw. A. Reinheimmer, l. c.

6) K. A. Nissen, Astrophys. Journn. **57**, 185, 1923.

7) T. L. De Bruin und P. Zeeman, Nature **115**, 116, 1925, Nr. 2882.

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V
3. Li II[1]	**4. Be** ein Tripl.[1] Be^+ Grunddubl.[1]	**5. B** Grunddubl.[1] B^+ III[4][14] B^{++} II[2]	**6. C** Grundsingl.[1] C^+ II, IV[1][2] C^{++} III[4] C^{+++} II[4][14]	**7. N** — N^+ I, III, V[6][7] N^{++} II[4] N^{+++} III[4] N^{++++} II[4]
11. Na II[1]	**12. Mg** I, III[1] Mg^+ II[1]	**13. Al** II[1] Al^+ III[2] Al^{++} II[2]	**14. Si** III[1] Si^+ II[2] Si^{++} III[2] Si^{+++} II[2]	**15. P** — P^+ — P^{++} II[4] P^{+++} III[4] P^{++++} II[4][20]
19. K II[1] K^+ $\Delta\nu$	**20. Ca** I, III[1] Ca^+ II[1]	**21. Sc** II, IV[1][11] Sc^+ I, III[2][11]	**22. Ti** I?, III, V[2] Ti^+ II, IV[2]	**23. V** II, IV, VI[2][15] V^+ I?, III, V[2]
29. Cu II[1]				
	30. Zn I, III[1] Zn^+ II[16]	**31. Ga** II[1] Ga^+ — Ga^{++} Grunddubl.[5]	**32. Ge** —	**33. As** II[6]
37. Rb II[1] Rb^+ $\Delta\nu$[2]	**38. Sr** I, III[1] Sr^+ II[1]	**39. Y** II[1][11] Y^+ I, III[2][11]	**40. Zr** I?, III, V[24] Zr^+ II, IV[24]	**41. Nb** VI[12]
47. Ag II[1]	**48. Cd** I, III[1] Cd^+ II[16]	**49. In** II[1] In^+ — In^{++} Grunddubl.[5]	**50. Sn** $\Delta\nu$[13]	**51. Sb** II[6]
55. Cs II[1] Cs^+ $\Delta\nu$[2]	**56. Ba** I, III[1] Ba^+ II[1]	**57. La** — La^+ III[1][2][9]	**72. Hf** —	**73. Ta** —
79. Au II[19]	**80. Hg** I, III[1] Hg^+ Rydb. Dubl.[1]	**81. Tl** II[1]	**82. Pb** III[8]	**83. Bi** II[6]

[1]) F. Paschen-R. Götze, Seriengesetze, Berlin 1922.

[2]) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl., Braunschweig 1924.

[3]) L. A. Sommer, Naturwissenschaften **13**, 392, 1925.

[4]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **23**, 765, 1924.

[5]) I. S. Carroll, ebenda **24**, 205, 1924.

[6]) A. E. Ruark, F. L. Mohler, P. D. Foote, R. L. Chenault, S.-A. Scient. Pap. Bur. Stand. **19**, 463, 1924.

[7]) C. C. Kiess, Science (N. S.) **60**, 249, 1924.

[8]) V. Thorsen, Naturwissenschaften **12**, 705, 1924.

[9]) S. Goudsmit, ebenda **12**, 851, 1924.

[10]) F. M. Walters, Journ. Washington Acad. **14**, 407, 1924.

[11]) W. F. Meggers, ebenda **14**, 419, 1924; Phys. Rev. (2) **25**, 238, 1925.

[12]) Derselbe, Journ. Washington Acad. **14**, 442, 1924.

VI	VII	VIII			
8. O III, V[1][2]) O^{+} IV[2]) O^{++} — O^{+++} II[4]) O^{++++} III[4])	**9. F** —				**10. Ne** I, III, V[17])
16. S III[1]) S^{+++++} II[4])[20])	**17. Cl** — Cl^{+} ungerade[2]) Cl^{++++++} gerade[21])				**18. A** $\Delta\nu$[2])
24. Cr III, V, VII[2])[21]) Cr^{+} II?, IV, VI[2])[21])	**25. Mn** IV, VI, VIII[2]) Mn^{+} III?, V, VII[2])[24])	**26. Fe** III, V, VII[2] Fe^{+} II?, IV, VI[2])[24])	**27. Co** II, IV, VI[10])[22])[24]) Co^{+} I?, III?, V?[24])	**28. Ni** I?, III?, V?[24]) Ni^{+} II?, IV?[24])	
34. Se III[1])	**35. Br** —				**36. Kr** —
42. Mo III?, V, VII[18])	**43*.** —	**44. Ru** —	**45. Rh** II, IV[3])	**46. Pd** —	
52. Te —	**53. J** —				**54. X** $\Delta\nu$[2])
74. W V, VII[23])	**75.** —	**76. Os** —	**77. Ir** —	**78. Pt** —	
84. Po —	**85*.** —				**86. Em** —

[13]) J. C. McLennan, S. Young und A. D. McLay, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada **18**, Sect. III, 57, 1924.

[14]) R. A. Millikan und I. S. Bowen, Nature **114**, 380, 1924.

[15]) K. Bechert und L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **31**, 145, 1925.

[16]) G. v. Salis, Ann. d. Phys. **76**, 145, 1925.

[17]) A. Landé, ZS. f. Phys. **17**, 292, 1923.

[18]) M. A. Catalán, C. R. **176**, 1063, 1923; Ann. Soc. Esp. Fis. Quim. **21**, 213, 1923.

[19]) V. Thorsen, Naturwissenschaften **11**, 500, 1923.

[20]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **25**, 237, 1925.

[21]) C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 287, 1925.

[22]) M. A. Catalán und K. Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925.

[23]) O. Laporte, Naturwissenschaften **13**, 627, 1925.

[24]) W. F. Meggers, Proc. Nat. Acad. **11**, 43, 1925.

Tabelle 2.

Int.	λ Luft	λ Vakuum	ν Vakuum	Serienbeziehungen
2	3433,324	3434,315	29117,97	
4	3439,996	3440,978	29061,51	(*b* 13)
8	3530,707	3531,713	28314,87	
5	3608,871	3609,897	27701,62	(*c* 7)
5	3618,429	3619,457	27628,45	(*G* 13)
1	3626,390	3627,420	27567,78	
3	3668,627	3669,668	27250,42	
1	3675,703	3676,746	27197,96	(*d* 7)
6	3681,525	3682,575	27154,91	(*G* 11)
				$2p_8-2s_1$
1	3716,594	3717,647	26898,73	(*G* 13)
2	3721,344	3722,398	26864,40	(*e* 7)
2	3739,125	3740,184	26736,65	(*G* 9)
3	3744,404	3745,464	26698,96	(*K* 5)
				$2p_{12}-3s_1$
1	3756,635	3757,699	26612,03	(*c* 9)
4	3767,372	3768,438	26536,19	(*G* 12)
1	3783,192	3784,262	26425,23	(*G* 11)
4	3787,901	3788,972	26392,74	
2	3800,141	3801,216	26307,37	(*d* 8)
1	3816,549	3817,628	26194,28	(*c* 11)
3	3817,541	3818,620	26187,47	
1	3861,412	3862,503	25889,95	(*g* 3)
1	3873,747	3874,841	25807,51	(*G* 8)
1	3883,358	3884,455	25743,64	
1	3885,501	3886,599	25729,44	$2p_{11}-3s_1$
1	3886,702	3887,800	25721,49	(*c* 13)
6	3891,449	3892,544	25690,10	(*d* 11)
8	3897,870	3898,970	25647,80	(*I* 7)
				$2p_{10}-2s_1$
2	3899,242	3900,343	25638,79	(*E* 13)
1	3923,053	3924,159	25483,17	
1	3926,338	3927,446	25461,84	(*f* 5)
1	3934,304	3935,414	25410,29	
4	3942,505	3943,617	25357,43	(*e* 11)
				$2p_{10}-3s_1$
1	3942,778	3943,890	25355,68	(*F* 11)
6	3955,207	3956,322	25276,00	(*E* 12)
				$2p_{11}-2s_1$
3	3956,099	3957,215	25270,30	
2	3959,777	3960,893	25246,83	(*e* 12)
3	3966,687	3967,805	25202,85	(*D* 13)
3	3972,551	3973,671	25165,65	(*E* 11)
1	3991,775	3992,899	25044,46	(*g* 5)
2	3992,080	3993,204	25042,55	
3	3995,321	3996,446	25022,23	(*I* 5)
5	4001,200	4002,327	24985,47	
1	4012,014	4013,144	24918,12	(*G* 7)
1	4017,509	4018,640	24884,04	(*e* 13)
1	4024,920	4026,053	24838,22	(*f* 7)
2	4026,289	4027,423	24829,77	
1	4039,692	4040,829	24747,40	(*E* 9)
3	4041,367	4042,505	24737,14	
2	4042,594	4043,732	24729,63	(*D* 11)
2	4042,951	4044,089	24727,45	
1	4065,209	4066,353	24592,06	
2	4072,034	4073,180	24550,84	(*D* 10)
1	4093,697	4094,848	24420,93	(*g* 7)
1	4112,071	4113,227	24311,81	(*D* 9)
1	4112,838	4113,994	24307,28	$2p_{12}-2s_1$
3	4114,952	4116,108	24294,79	(*G* 5)
1	4120,884	4122,042	24259,82	
6	4134,721	4135,883	24178,63	(*I* 3)
				$2p_9-3s_1$
5	4149,171	4159,337	24094,43	
1	4180,653	4181,727	23913,57	
9	4186,226	4187,402	23881,10	
1	4186,507	4187,783	23878,98	
1	4191,794	4192,971	23849,44	(*F* 7)
				$2p_8-3s_1$
1	4195,339	4196,517	23829,29	
1	4209,498	4210,680	23749,13	(*f* 9)
5	4222,975	4224,161	23673,34	(*C* 13)
5	4225,605	4226,791	23658,61	(*E* 7)
1	4244,446	4245,638	23553,59	
1	4247,434	4248,627	23537,02	$2p_7-3s_1$
2	4257,648	4258,843	23480,56	
7	4263,312	4264,508	23449,36	(*G* 3)
1	4269,001	4270,199	23418,11	
1	4275,204	4276,404	23384,13	(*E* 6)
1	4284,853	4286,055	23331,48	(*g* 9)
1	4288,651	4289,853	23310,82	(*C* 12)
3	4304,937	4306,144	23222,63	(*D* 7)
1	4305,265	4306,472	23220,86	(*f* 12)
4	4309,076	4310,284	23200,33	(*C* 11)
1	4314,824	4316,033	23169,42	
4	4332,024	4333,238	23077,43	
3	4339,977	4341,193	23055,14	(*E* 5)
1	4342,242	4343,459	23023,13	
1	4356,499	4357,720	22947,78	(*D* 6)
1	4362,053	4363,275	22918,57	
2	4362,865	4364,087	22909,05	(*B* 12)
1	4367,848	4369,071	22888,16	
1	4374,870	4376,095	22851,42	
3	4375,954	4377,180	22845,76	
1	4383,780	4385,008	22804,98	(*g* 12)
1	4385,057	4386,285	22798,34	(*B* 11)
3	4388,129	4389,358	22782,38	(*C* 9)
2	4420,904	4422,141	22613,48	
1	4423,716	4424,954	22599,10	(*D* 5)
1	4439,467	4440,709	22518,93	
1	4448,883	4450,128	22471,26	
1	4460,559	4461,807	22412,44	(*E* 4)
3	4466,658	4467,908	22381,84	(*F* 3)

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Int.	λ Luft	λ Vakuum	ν Vakuum	Serien-beziehungen	Int.	λ Luft	λ Vakuum	ν Vakuum	Serien-beziehungen
2	4474,749	4476,001	22341,37	$2p_{13}-2s_1$	5	5801,775	5802,379	17234,30	Bogenl.?
1	4490,986	4492,242	22260,60	(A 14)	2	6120,219	6121,909	16334,77	
1	4502,946	4504,205	22201,48		1	6243,147	6244,870	16013,14	
4	4505,340	4506,600	22189,68	(E 3)	1	6246,465	6248,189	16004,64	
2	4595,613	4596,896	21753,81	(D 3)	2	6307,240	6309,981	15854,80	
5	4608,425	4609,712	21693,33	(C 7)	1	6427,690	6428,463	15555,83	
1	4659,317	4660,617	21456,39		1	6483,148	6484,936	15420,34	
2	4829,212	4830,563	20701,52	(I 1)	1	6614,384	6615,207	15116,67	
4	5005,586	5006,757	19973,01	(G 1)	1	6666,456	6668,293	14996,34	
1	5056,182	5057,582	19772,29	$2p_{14}-2s_1$	1	6861,382	6863,272	14570,31	
1	5286,955	5288,422	18909,23	(A 6)	1	6863,618	6865,508	14565,56	
1	5310,208	5311,682	18826,43		1	6886,715	6888,611	14516,72	
3	5359,684	5361,170	18652,65	Bogenl.?	3	6911,180	6913,084	14465,42	$2p_{15}-2s_1$
2	5470,065	5471,583	18276,25	(D 1)	5	6938,902	6940,812	14407,54	Bogenl.?
1	5642,674	5644,236	17717,19	(A 3)	1	7143,866	7145,732	13994,37	

ab, um so wasserstoffunähnlicher wird das Spektrum. Als Maß für diese Abweichung tritt zu den beiden Quantenzahlen, die durch die Energie des sich bewegenden Elektrons bestimmt sind, ein Quantendefekt oder eine Abschirmungszahl, deren Wert sich von Element zu Element ändert. Wäre die Änderung des Quantendefektes gesetzmäßig festgelegt, so könnten für jedes Element die Termgrößen a priori bestimmt werden. Neben die frühere induktive Methode würde sodann eine deduktive Methode zur Bestimmung spektroskopischer Gesetze treten.

Einige Anhaltspunkte sind hierfür aus empirischem Material von Fues[1]) angegeben worden. Hiernach und nach theoretischen Überlegungen von Sommerfeld[2]) soll für nicht eindringende Bahnen die Größe des Quantendefektes als Atomfeldkonstante q^* der Funkenspektren in der Serienformel

$$(m, q^*) = \frac{4\,R}{(m + q^*)^2}$$

etwa doppelt so groß sein wie die entsprechende Größe q in der Darstellung

$$(m, q) = \frac{R}{(m + q)^2}$$

für das Bogenspektrum des im periodischen System vorhergehenden Elementes. Während diese Beziehung in der angegebenen Form wenig wahrscheinlich ist für den Laufterm der Haupt- und II. Nebenserie, ist

[1]) E. Fues, Ann. d. Phys. **63**, 1, 1920.
[2]) A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., S. 832.

die Genauigkeit größer bei den übrigen Serien; sie nimmt also zu mit wachsendem Wert des Azimutalquantums.

Eine weitere Beziehung zeigt sich nach Fues zwischen dem Grundterm (1 S) des Bogenspektrums und dem Grundterm (1 s) des Funkenspektrums eines und desselben Elementes. Demnach ist ungefähr

$$(1\,S) = {}^1/_2\,(1\,s).$$

Da nun für Argon von Nissen[1]) eine Seriendarstellung angegeben wird, berechnete ich zunächst aus diesen Daten a priori Termgrößen. Dabei zeigte es sich, daß für die s-Terme eine derartige Gesetzmäßigkeit stimmen könnte, daß aber die Ergebnisse bei den p-Termen nicht in Einklang sind mit der Theorie von Fues. Das mag daher kommen, daß nach Angabe von Hertz[2]) die p-Terme von Argon bei Nissen nicht in Ordnung sein sollen[3]). Die Ergebnisse meiner Untersuchungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Ich bin mir dabei wohl bewußt, wie unzulänglich die theoretischen Grundlagen dieser Berechnung sind, und auch, daß das Resultat keineswegs als ein gesichertes angesehen werden kann. Allein ich lege es vor, weil möglicherweise daran ein brauchbarer Ansatz gefunden werden kann, und im Hinblick darauf, daß das Resultat in gewissem Umfange von dem Wege unabhängig ist, auf dem es gefunden wurde, derart, daß die vorhandenen Differenzen als Realität verbleiben.

Tabelle 3 enthielt zuerst nur je zwei Glieder[4]), deren Summe aus später noch darzulegenden Gründen den Wert 51005 cm^{-1} hat. Dadurch war jedoch noch nicht festgestellt, ob die betreffende Linie dem Wert $m = 2$ oder $m = 3$ zuzuordnen sei. Hierfür brachte eine endgültige Entscheidung das Vorhandensein eines dritten Gliedes $m = 4$, dessen Entfernung von dem vorhergehenden etwa 18830 Einheiten beträgt.

Zur Berechnung des s-Terms in der Seriendarstellung der Tabelle 2 wurden die Linienpaare $\nu = 25\,647 - 25\,357$ bzw. $25\,276 - 25\,729$ verwandt. Die Numerierung der Terme ist diejenige, die etwa der Bezeichnung bei Argon entsprechen würde. Für die Größe q^* ergab sich hierbei der Wert 0,145 28; für q bei Argon gibt Nissen den Wert 0,073 32 an. Für die Größe $4\,R$ im Zähler des Laufterms wurde der Wert 438 932,2 angenommen.

---

[1]) K. A. Nissen, Phys. ZS. **21**, 25, 1920.

[2]) G. Hertz, Proc. Amsterdam **25**, 90, 1922.

[3]) In einer kürzlich erschienenen Arbeit läßt Fues seine Theorie in der ursprünglich angegebenen einfachen Form fallen. Vgl. Ann. d. Phys. **76**, 292, 1925.

[4]) W. Dahmen, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 19, 1925.

Tabelle 3.

$m =$	2	3	4	$2p_x$
$2p_7 s_1$	** 3 639,8 27 474 95 379	4 248,672 23 537,02 44 368,92	● 2 358,9 42 380 25 526	67 905,94
$2p_8 s_1$	3 682,575 27 154,91 95 373,58	4 192,971 23 849,44 44 369,23	● 2 343,2 42 677 25 541	68 218,67
$2p_9 s_1$	*** 3 727,5 26 828 95 375	4 135,883 24 178,63 44 368,92	● 2 324,33 43 011 25 536	68 547,55
$2p_{10} s_1$	3 898,970 25 647,80 95 374,15	3 943,617 25 357,43 44 368,92	● 2 261,8 44 199 25 527	69 726,22
$2p_{11} s_1$	3 956,322 25 276,00 95 374,12	3 886,599 25 729,44 44 368,92	● 2 243,5 44 559 25 539	70 098,12
$2p_{12} s_1$	4 113,994 24 307,28 95 375,16	3 745,464 26 698,96 44 368,92	● 2 196,8 45 510 25 557	71 067,88
$2p_{13} s_1$	4 476,001 22 341,37 95 371	* 3 489 28 662 44 368	● 2 062,05 47 481 25 549	73 030
$2p_{14} s_1$	5 057,582 19 772,29 95 372,60	* 3 202,1 31 230 44 372		75 600
$2p_{15} s_1$	6 913,084 14 465,42 95 372,61	● 2 736,1 36 537 44 372		80 907

In Tabelle 4 sind noch drei Linien angegeben, deren s-Terme aus dem S-Term des Bogenspektrums, entsprechend der oben angegebenen Gesetzmäßigkeit, gebildet sind. Es ist zu erwarten, daß für diese Serie noch weitere Glieder gefunden werden, falls weitere p-Terme angegeben werden können.

Die Berechnung der Terme konnte nur mit den von mir gemessenen Linien vorgenommen werden. Es sind außerdem noch weitere Linien eingeordnet worden, und zwar weisen die Zeichen:

* auf Messungen von Mc Lennan,
** „ „ „ Zeeman-Dik,
*** „ „ „ Eder-Valenta,
● „ „ „ Schillinger

hin.

Tabelle 4.

$m =$	2	3	4	$2p_x$
$2p_7 s_2$		• 3 052,2 32 763 35 142	• 2 144,6 46 615 21 290	67 905
$2p_8 s_2$		• 3 023,6 33 973 35 145		68 218

Neben dieser Seriendarstellung untersuchte ich das Gebiet noch auf konstante Schwingungszahldifferenzen. Zeeman und De Bruin hatten bereits bei 25 Linien konstante Differenzen festgestellt. Das System habe ich erweitert und konnte etwa 110 Linien derart in den Tabellen 5 und 6 unterbringen. Das Schema ist analog dem von Sommer und Reinheimmer für die Funkenspektren von Caesium und Rubidium angegebenen. Während nämlich das eine Mal die Schwingungszahldifferenzen der Reihe nach mit wachsenden Schwingungszahlen auftreten, treten sie das andere Mal in umgekehrter Reihenfolge auf. Die Übereinstimmung der $\Delta\nu$ ist hier wesentlich besser als bei der Seriendarstellung, weshalb diesem Schema vor dem anderen wohl der Vorzug zu geben ist, besonders, da sich vorläufig wenigstens ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Darstellungen nicht angeben läßt.

Die Tabellen 5 und 6 weisen eine Reihe von Lücken auf. Hierfür können drei Gründe angegeben werden. Einmal ist es möglich, daß bei weiteren Aufnahmen, besonders im ultravioletten Gebiet, die Lücken ausgefüllt werden. Dann könnte sich aber auch hierin ein Auswahlprinzip bemerkbar machen, und schließlich könnte man annehmen, daß dieses Schema noch nicht das endgültige sei. Auch hier werden weitere Aufnahmen zur Klärung der Sache beitragen.

Dagegen läßt sich folgende Überlegung vielleicht fruchtbringend bei dem Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten anwenden.

Im allgemeinen sind die Glieder $(1s)$ und $(2s)$ wesentlich größer als die Glieder $(2p_x)$. Erst bei größerem x werden die $(2p_x)$ etwa so groß wie der Wert $(2s)$. Infolgedessen hat die Schwingungszahl ν_1 in der Darstellung

$$\nu_1 = (2p) - (2s)$$

negatives Vorzeichen. Das Vorhandensein derartiger Linien auch bei anderen Elementen war bereits früher bekannt. Dagegen ist der Wert

$$\nu_2 = (2p) - (3s)$$

positiv. Infolgedessen haben die Schwingungszahlen ν_1 und ν_2 keine

Tabelle 5.

	A		B		C		D		E		F		G		H		I		K
1	—	—	—	—	—	—	18276,3	—	—	—	—	—	19973,0	—	—	—	20701,5	—	—
							3226												
2	—	—	—	—	—	—	21502	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
							252												
3	17717,2	—	—	—	20224,5	1529,3	21753,8	435,9	22189,7	192,1	22381,8	1067,6	23449,4	—	—	—	24178,6	—	—
									222,7								220		
4	—	—	—	—	—	—	—	—	22412,4	—	—	—	—	—	—	—	*24399	—	—
									622,7								623		
5	—	—	—	—	—	—	22599,1	436,0	23035,1	—	—	—	24294,8	—	—	—	25022,2	1676,7	26698,9
							248,7		349,0				347						
6	18909,2	—	—	—	—	—	22947,8	436,3	23384,1	—	—	—	●24642	—	—	—	—	—	—
							274,8		274,5				276						
7	—	—	—	—	21693,3	1529,3	23222,6	436,0	23658,6	190,8	23849,4	1068,7	24918,1	—	—	—	25647,8	—	—
									890,7				889,4						
8	—	—	—	—	—	—	—	—	*24549,3	—	—	—	25807,5	—	—	—	—	—	—
									198,1				199						
9	—	—	—	—	22782,4	1529,4	24311,8	435,6	24747,4	—	—	—	**26007	—	—	—	26736,7	—	—
							239,0												
10	—	—	—	—	—	—	24550,8	434,7	—	—	—	—	—	—	***26673	—	—	—	—
							178,8												
11	—	—	22798,3	402,0	23200,3	1529,3	24729,6	436,0	25165,7	190,0	25355,7	1069,5	26425,2	—	—	—	27154,9	1665	●28820
			110,8		110,5				110,3				111,0						
12	—	—	22909,1	401,7	23310,8	—	—	—	25276,0	—	—	—	26536,2	—	—	—	—	—	—
					362,5				362,8				362,5						
13	—	—	—	—	23673,3	1529,6	25202,9	435,9	25638,8	—	—	—	26898,7	423	*27322	307	27628,5	—	—
													1097		1097		1096		
14	22260,6	2104	24365	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*27996	423	●28419	306	●28725	1679	●30404

Die Linien sind gemessen:

ohne nähere Bezeichnung von Dahmen, * von McLennan, ** von Zeeman-Dik, *** von Eder-Valenta, ● von Schillinger.

Tabelle 6.

	a		b		c		d		e		f		g
1	—	—	—	—	32652	—	—	—	***31810	2023	●29787	416	●29371
2	●32995 247	232	●32763 238	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	●32748	223	●32525	—	—	—	*28662	—	—	—	—	—	25889,9
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	●31670	—	—	—	—	—	—	—	25461,8	417,3	25044,5
6	●31546	—	—	—	—	—	**27474 276	—	—	—	—	—	—
7	—	—	●31048	3346	27701,6	503,7	27197,9 890,5	333,5	26864,4	2026,2	24838,2	417,3	24420,9
8	●30385 199	—	—	—	—	—	26307,4	—	—	—	—	—	—
9	●30186	225	*29961 241	3349	26612,0	—	—	—	●25779	2030	23749,1	417,6	23331,5
10	—	—	29720 181	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	●29770	231	●29539	3345	26194,3	495,8	25690,1	—	25357,4 110,6	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	25246,8 362,8	2025,9	23220,9	416,0	22804,9 361
13	—	—	29061,5	3340,0	25721,5	—	—	—	24884,0	—	—	—	22444
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

konstante Differenz, sondern eine konstante Summe der Absolutwerte. Daraus erklärt sich auch das Auftreten der $\Delta\nu$ in umgekehrter Reihenfolge. Da nun die Glieder in Tabelle 6 nicht so zahlreich auftreten, ist vielleicht die Annahme berechtigt, daß diesen Gliedern die Termdarstellung

$$\nu = (2p) - (3s)$$

einer II. Nebenserie zukommt, während die Glieder der Tabelle 5 außerdem auch der Hauptserie und der I. Nebenserie angehören können.

Besondere Aufmerksamkeit glaubte ich auch der Intensität der Linien zuwenden zu müssen. Die Intensitäten der Tabelle 2 sind geschätzt. Infolgedessen kommt diesen Angaben nur geringe Bedeutung zu. Zeeman und De Bruin vermuten in ihrer Darstellung eine Gesetzmäßigkeit insofern, als sie annehmen, daß die höchste Intensität der zweiten Linie zukomme. Das wären in Tabelle 5 die Linien der siebenten Reihe. In der Tat zeigen auch in meiner Darstellung diese Linien bis auf zwei Ausnahmen eine verhältnismäßig hohe Intensität. Besondere Schlüsse konnten bisher hieraus nicht gezogen werden.

Dagegen zeigen in meiner Seriendarstellung Tabelle 3 die dem Laufterm $(2s)$ entsprechenden Linien eine höhere Intensität als die folgenden Glieder.

Eine wirkliche Analyse des Kaliumfunkenspektrums kann somit noch nicht gegeben werden. Ansätze hierzu sind wohl vorhanden. Um dem Ziele näher zu kommen, soll zunächst das Argonspektrum eingehend untersucht werden. Eine Unterscheidung zwischen blauem und rotem Spektrum muß bei der Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten maßgebend sein. Vermutlich handelt es sich ja bei dem roten Spektrum um das Bogen-, bei dem blauen Spektrum um das Funkenspektrum des Argons. Das vorhandene System konstanter Schwingungszahldifferenzen, in das sich Linien des roten Spektrums einordnen lassen, läßt auf eine geradzahlige (Quartetts) Termdarstellung schließen[1]), während der spektroskopische Verschiebungssatz das Gegenteil verlangt, wogegen im blauen Spektrum von Paulson[2]) Gruppen von je fünf Linien und von Hicks[3]) eine Triplettserie angegeben werden.

---

[1]) H. Kayser - H. Konen, Handbuch der Spektroskopie VII, 1, S. 24.
[2]) E. Paulson, Astrophys. Journ. **41**, 75, 1915.
[3]) W. M. Hicks, Phil. Trans. (A) **220**, 335, 1920.

Über die Wärmestrahlung kleiner Metallkugeln.

Von **A. Rubinowicz** in Lemberg.

(Eingegangen am 23. November 1925.)

Es wird der Ausdruck für die gesamte Wärmestrahlung kolloidaler Metallkügelchen angegeben.

Für makroskopische Körper werden die Strahlungsgesetze unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Körper gegenüber den in Betracht kommenden Wellenlängen groß sind und daher der Einfluß der Beugung zu vernachlässigen ist. Strenggenommen ist zwar diese Vernachlässigung für Körper von endlichen Dimensionen nicht zu rechtfertigen, denn das Energiespektrum enthält ja Wellen von beliebig großer Wellenlänge; praktisch macht sich aber der Einfluß der Beugung auf den Energieaustausch erst bei Wellenlängen geltend, die ungefähr die Größenordnung der linearen Körperdimensionen besitzen oder noch größer sind. Da jedoch für sehr große Wellenlängen die Energiedichte der schwarzen Strahlung sehr klein ist, wird für makroskopische Körper die Vernachlässigung der Beugung unbedingt zulässig.

Handelt es sich aber um kleine Körper, z. B. kolloidale Teilchen mit einem Radius von ungefähr 10^{-5} cm, etwa wie sie Ehrenhaft bei den Versuchen über die Photophorese benutzt, so enthält der Spektralbereich, der, gegenüber den linearen Dimensionen der Teilchen, großen Wellenlängen (für die die Beugung wirksam ist) selbst bei Temperaturen von 2000^0 praktisch die gesamte Energie der Wärmestrahlung. Bei der Betrachtung von Vorgängen also, bei denen Wärmestrahlung kolloidaler Teilchen in Frage kommt, darf man die Beugung an diesen kleinen Körpern keinesfalls außer acht lassen [1]). Der Zweck der vorliegenden Note ist nun die Berechnung der Energie, die eine mit der schwarzen Strahlung im Gleichgewicht befindliche kolloidale Kugel in der Zeiteinheit absorbiert bzw. emittiert, also die Herleitung einer Art Analogon zum Stefan-Boltzmannschen Gesetz für solche Teilchen. Dieses Problem interessiert unter anderem die Theorie der Photophorese [2]), die voraussetzt, daß die vom bestrahlten Kügelchen absorbierte Wärme zur Gänze durch das umgebende Gas abfließt, der Verlust an Wärmeenergie durch Strahlung also vollständig zu vernachlässigen ist. Bisher liegt aber keine Abschätzung dieses Verlustes vor.

---

[1]) Vgl. z. B. H. Senftleben und E. Benedict, Ann. d. Phys. **60**, 297, 1919.
[2]) A. Rubinowicz, ebenda **62**, 691 und 716, 1920.

Da die in Rechnung zu setzenden Wellenlängen dem Teilchenradius gegenüber groß sind, genügt es, im folgenden für das Beugungsproblem die diesem Falle entsprechenden Näherungsformeln anzuwenden. Diese Vernachlässigung, die die tatsächlichen Verhältnisse um so genauer wiedergibt, je größer die Wellenlänge ist, bewirkt, daß das jetzt betrachtete Problem in den Verhältnissen bei den makroskopischen Körpern gewissermaßen ein Gegenstück findet. Während bei den makroskopischen Körpern die Tatsachen durch die angewandten Formeln um so genauer dargestellt werden, je kleiner die Wellenlänge im Vergleich zu dem betrachteten Körper ist, nähern sich für den Fall kolloidaler Teilchen die Relationen der Wirklichkeit um so mehr, je größer die Wellenlänge gegenüber dem betrachteten Teilchen ist. Bei der Behandlung makroskopischer Körper liegt also die Vernachlässigung auf der Seite der großen, bei der kolloidaler Teilchen auf der Seite der kleinen Wellenlängen im Energiespektrum. Da nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz die Wellenlänge des Energiemaximums im Spektrum der schwarzen Strahlung der Temperatur verkehrt proportional ist, wird unsere Formel für die Gesamtstrahlung kolloidaler Teilchen um so ungenauer, je höher die Temperatur liegt, während bei den makroskopischen Körpern der entsprechende Ausdruck (wenigstens prinzipiell, obwohl dies praktisch gar nicht in Frage kommt) mit sinkender Temperatur an Genauigkeit verliert.

Im folgenden nehmen wir an, daß unsere kolloidalen Kügelchen aus Metall bestehen und die Temperatur der schwarzen Strahlung nicht allzu hoch liegt. In dem bei nicht allzu hohen Temperaturen für uns in Betracht kommenden ultraroten Spektralbereich werden nämlich nach den Versuchen von Hagen und Rubens[1]) und den Überlegungen von E. Aschkinass[2]) die optischen Konstanten der Metalle hinreichend genau durch ihre elektrischen Leitfähigkeiten gegeben. Diese Voraussetzung über die optischen Konstanten der Metalle beschränkt aber den Geltungsbereich unseres Ausdruckes für die Gesamtstrahlung eines Kügelchens unabhängig von dessen Radius auf Temperaturen unterhalb 2000°.

§ 1. Absorption in einer Kugel. Fällt auf eine Metallkugel eine ebene elektromagnetische Welle mit der Energie W auf, so wird die in der Kugel erzeugte Joulesche Wärme gegeben durch:

$$Q = 2W\frac{a^3}{\varrho^3}\frac{\sigma\pi}{N^2-\overline{N}^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n^2(n+1)^2}{2n+1}\left\{N\overline{N}B_n^1\overline{B}_n^1\left[N\psi_n(N\varrho)\,\psi_n'(\overline{N}\varrho)-\overline{N}\psi_n(\overline{N}\varrho)\,\psi_n'(N\varrho)\right]+B_n^2\overline{B}_n^2\left[\overline{N}\psi_n(N\varrho)\,\psi_n'(\overline{N}\varrho)-N\psi_n(\overline{N}\varrho)\,\psi_n'(N\varrho)\right]\right\}.$$

[1]) E. Hagen nad H. Rubens, Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903.

[2]) E Aschkinass, ebenda **17**, 960, 1905.



Dabei bedeutet N den komplexen Brechungsexponenten:

$$N = \sqrt{\varepsilon - i\frac{\sigma}{\omega}},$$

wo ε die Dielektrizitätskonstante, σ die Leitfähigkeit der Kugel und $\omega/2\pi$ die Frequenz der einfallenden Welle ist. B_n^1 und B_n^2 sind die von Debye[1]) in seiner Dissertation angegebenen Koeffizienten, ψ_n die von ihm benutzten mit den Besselschen in nahem Zusammenhange stehenden Funktionen und ϱ gleich $\frac{2\pi a}{\lambda}$, wo a den Radius der Kugel und λ die Wellenlänge der einfallenden Welle bezeichnet. Durch die horizontalen Striche wird, wie üblich, der Übergang zur konjugiert komplexen Größe angedeutet.

Q läßt sich noch in eine elegantere Form bringen, wenn statt der Koeffizienten B_n^1 und B_n^2 die Debyeschen Koeffizienten A_n^1 und A_n^2 mittels der zwischen den A_n^ν und B_n $(\nu = 1, 2)$ bestehenden Relationen[2]) eingeführt werden. Man erhält dann für Q den zuerst von Mie[3]) angegebenen Ausdruck:

$$Q = -\frac{Wc\lambda^2}{2\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n^2(n+1)^2}{2n+1}\Big\{A^1\overline{A}_n^1 + A_n^2\overline{A}_n^2 + \frac{2n+1}{n(n+1)}\Re(-i)^{n-1}(A_n^1 + A_n^2)\Big\}. \tag{1}$$

$\Re$ zeigt dabei an, daß von dem dahinter stehenden Ausdruck nur der reelle Teil zu nehmen ist.

Wir bemerken noch, daß der Ausdruck für Q nach Mie in zwei Teile zerlegt werden kann, von denen der eine:

$$Q_1 = -\frac{Wc\lambda^2}{2\pi}\sum_{n=1}^{\infty} n(n+1)\Re(-i)^{n-1}(A_n^1 + A^2),$$

die ganze Energie darstellt, die die einfallende Welle infolge der Jouleschen Wärme im Teilchen und durch Zerstreuung am Teilchen verliert, während der andere:

$$Q_2 = -\frac{Wc\lambda^2}{2\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n^2(n+1)^2}{2n+1}(A_n^1\overline{A}_n^1 + A_n^2\overline{A}_n^2),$$

der, wie man leicht einsieht, einen negativen Wert hat, seinem absoluten Betrage nach bloß die am Teilchen zerstreute Energie darstellt.

Den obigen strengen Ausdruck wollen wir nun benutzen, um eine erste Näherung anzugeben. Setzen wir dabei voraus, daß der Kugelradius a gegenüber der Wellenlänge λ der einfallenden Welle klein ist, so können wir die Debyeschen Koeffizienten A_n^1 und A_n^2 nach steigenden

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. **30**, 57, 1909.
[2]) Derselbe, l. c. S. 72.
[3]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

Potenzen von $\varrho = \frac{2\pi a}{\lambda}$ entwickeln. Berücksichtigt man dabei nur die niedrigste Potenz von ϱ, so erhält man [1]) für

$$A_1^1 = \varrho^3 i \frac{1 - N^2}{2 + N^2}, \tag{2}$$

während alle übrigen Koeffizienten A_n^1 und A_n^2 höheren Potenzen von ϱ proportional sind. In erster Näherung ergibt sich also, wenn man $\varrho \ll 1$ voraussetzt und daher in (1) nur die niedrigste Potenz von ϱ beibehält, für Q der Ausdruck:

$$Q = -\frac{Wc\lambda^2}{2\pi} 2\Re(A_1^1) = \frac{12\pi a^3 \sigma W}{(\varepsilon+2)^2 \nu^2 + \frac{\sigma^2}{4\pi^2}} \nu^2, \tag{3}$$

wo $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{c}{\lambda}$ die Frequenz der auffallenden Strahlung ist. Über den Geltungsbereich von (3) ist zu bemerken: Da wir, um zu (3) zu gelangen, in (1) bis auf A_1^1 alle anderen Koeffizienten vernachlässigt haben, so ist zunächst in (3) nur die Rayleighsche Strahlung berücksichtigt; da wir ferner in (3) nur die niedrigste Potenz von ϱ beibehalten haben, so haben wir damit Q_2, d. h. die der einfallenden Welle durch Zerstreuung am Teilchen entzogene Energie, gegenüber der in der Kugel entwickelten Jouleschen Wärme hier außer Betracht gelassen. Schließlich wollen wir noch darauf hinweisen, daß nach (3) Q für große Wellenlängen λ dem Quadrat der Wellenlänge verkehrt proportional wird, während Q für kleine Wellenlängen sich einem von λ unabhängigen Werte nähert. Dieser letztere Fall fällt allerdings außerhalb des Geltungsbereiches von (2), so daß der Ausdruck (3) für kleine Wellenlängen nicht mehr richtig ist.

§ 2. **Wärmestrahlung kleiner Metallkugeln.** Die Wärmestrahlung in einem bestimmten Punkte des Raumes läßt sich stets in monochromatische ebene Wellen auflösen, deren Phasen voneinander unabhängig sind. Ist daher

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{4}$$

die Energiedichte der schwarzen Strahlung, die dem Schwingungszahlenintervall $d\nu$ entspricht, so absorbiert eine Kugel aus diesem Spektralbereich nach (3) in der Zeiteinheit die Energie:

$$Q_\nu d\nu = \frac{96\pi^2 h \sigma a^3}{c^3} \frac{\nu^5 d\nu}{(\varepsilon+2)^2 \nu^2 + \frac{\sigma^2}{4\pi^2}} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

[1]) P. Debye, l. c. S. 116.

Es bedarf wohl kaum eines besonderen Hinweises auf die Tatsache, daß dieser Ausdruck nur in dem Falle gilt, wo die ν entsprechende Wellenlänge im Ultraroten gelegen und gegenüber dem Kugelradius groß ist. Denn nur für ultrarote Wellen lassen sich die optischen Eigenschaften der Metalle durch ε und σ ausdrücken, und nur für Wellenlängen, die gegenüber dem Kugelradius groß sind, gilt (3).

Nun ist aber auch bei Vorhandensein von Beugungserscheinungen für Körper beliebiger Größe der Kirchhoffsche Satz richtig, daß für jedes ν der gesamte Energiefluß der Wärmestrahlung durch jede geschlossene Fläche Null sein muß. Es stellt daher (4) auch die Energie dar, die eine kleine Metallkugel von der Temperatur T als Wärmestrahlung in dem Spektralbereich $d\nu$ emittiert.

Wir führen nun noch die Beschränkung ein, daß die Temperatur T der Kugel so tief und ihr Radius a so klein ist, daß wir die auf die kurzen schon außerhalb des Anwendungsbereiches von (4) liegenden Wellen entfallende Strahlungsenergie gegenüber der noch in den Geltungsbereich von (4) fallenden, vernachlässigen können; jedenfalls soll wenigstens die Differenz der nach (4) berechneten und der tatsächlich von der Kugel emittierten Strahlungsenergie für diese kurzen Wellen zu vernachlässigen sein. Unter dieser Voraussetzung wird dann die gesamte Energiemenge U, die die Kugel durch Wärmestrahlen aller Wellenlängen verliert, gegeben durch:

$$U = \int_0^\infty Q_\nu \, d\nu = \frac{96\,\pi^2}{c^3(\varepsilon+2)^2} \frac{k^4 T^4}{h^3} \int_0^\infty \frac{x^5}{x^2+b^2} \cdot \frac{dx}{e^x - 1}, \qquad (5)$$

wobei als Integrationsveränderliche statt ν die Variable $x = \frac{h\nu}{kT}$ eingeführt wurde und $b^2 = \frac{\sigma^2 h^2}{4\pi^2(\varepsilon+2)^2 k^2 T^2}$ bedeutet.

Es handelt sich nun darum, für U einen angenäherten Ausdruck anzugeben. Zunächst ist

$$\int_0^\infty \frac{x^5}{x^2+b^2} \frac{dx}{e^x-1} = J = J_1 - b^2 J_2 + b^4 J_3,$$

wobei:

$$J_1 = \int_0^\infty x^3 \frac{dx}{e^x-1}, \quad J_2 = \int_0^\infty x \frac{dx}{e^x-1}, \quad J_3 = \int_0^\infty \frac{x}{x^2+b^2} \frac{dx}{e^x-1}.$$

Setzt man nun darin $\frac{1}{e^x-1} = \sum_{m=1}^{\infty} e^{-mx}$ und führt in das m-te Glied dieser

Reihen $mx = \xi$ als neue Integrationsveränderliche ein, so erhält man durch Integration zunächst für J_1 und J_2 Reihen, die mit den Bernoullischen Zahlen zusammenhängen und für $J_1 = \frac{\pi^4}{15}$ und $J_2 = \frac{\pi^2}{6}$ ergeben. Für J_3 erhält man auf diesem Wege

$$J_3 = \int_0^\infty \sum_{m=1}^\infty \frac{\xi e^{-\xi}}{\xi^2 + m^2 b^2} d\xi = \int_0^\infty \sum_{m=1}^\infty \frac{\alpha e^{-\alpha \frac{b}{2\pi}}}{\alpha^2 + (2\pi m)^2} d\alpha,$$

wenn man die neue Integrationsvariable $\alpha = \xi \frac{2\pi}{b}$ einführt. Nun ist aber [1]):

$$\sum_{m=1}^\infty \frac{1}{\alpha^2 + (2\pi m)^2} = \frac{1}{2}\frac{1}{\alpha}\left(\frac{1}{1 - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{2}\right),$$

so daß schließlich:

$$J_3 = \frac{1}{2}\int_0^\infty \left(\frac{1}{1 - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{2}\right) e^{-\alpha \frac{b}{2\pi}} d\alpha$$

wird. Dieses Integral läßt sich nun durch eine in der Theorie der Gammafunktion auftretende Funktion $\mu(x) = \frac{\Gamma(x+1)e^x}{\sqrt{2\pi}\, x^{x+1/2}}$ [2]) ausdrücken. Und zwar ist:

$$J_3 = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \mu\left(\frac{b}{2\pi}\right)}{d \frac{b}{2\pi}}.$$

Für die hier auftretende Ableitung der Funktion μ kann man aber eine semikonvergente Reihenentwicklung [3]) angeben, so daß wir schließlich erhalten:

$$J_3 = \frac{\pi^2}{6b^2} - \frac{\pi^4}{15b^4} + \frac{8\pi^6}{63b^6} - \vartheta \frac{8\pi^8}{15b^8}.$$

Dabei ist hier das vierte Glied als Restglied angeschrieben und ϑ eine zwischen 0 und 1 liegende Zahl. Es wird also:

$$J = \frac{8\pi^6}{63b^2} - \vartheta \frac{8\pi^8}{15b^4},$$

---

[1]) Serret-Scheffers, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, Bd. II, 3. Aufl. Leipzig 1907, S. 244.

[2]) Dieselben, l. c. S. 241 und 243.

[3]) Dieselben, l. c. S. 253.

und wenn $\frac{63\pi^2}{15 b^2} \ll 1$ wird, d. h. wenn die Temperatur nicht allzu hoch ist, können wir $J = \frac{8\pi^6}{63 b^2}$ setzen. Mit diesem Werte von J wird nun schließlich:

$$U = \frac{1024\pi^{10}}{21 c^3} \frac{k^6 T^6}{\sigma h^5} a^3. \tag{6}$$

Bei der Verwendung der Gleichungen (4) und (6) ist jedoch zu beachten, daß die spezifische Leitfähigkeit σ eine Funktion der Temperatur ist, und in unseren Gleichungen der der betreffenden Temperatur entsprechende σ-Wert einzusetzen ist. Man kann aber bei Metallen der Veränderlichkeit von σ mit der Temperatur in der Weise angenähert Rechnung tragen, daß man $\sigma = \sigma_0 \frac{273}{T}$ setzt, wo σ_0 die spezifische Leitfähigkeit bei 0° C ist. Wird noch durch die Relation $\sigma_0 = \frac{c^2}{w_0} 10^{-9}$, statt der spezifischen Leitfähigkeit σ_0, der in Ohm ausgedrückte elektrische Widerstand w_0 eingeführt, so erhalten wir schließlich:

$$U = \frac{1024}{6733} \cdot 10^9 \cdot \pi^{10} k \left(\frac{k}{c\,h}\right)^5 a^3 w_0 T^7,$$

oder, wenn wir für die hier auftretenden universellen Konstanten ihre Werte ($k = 1{,}369 \,.\, 10^{-16}$ erg/grad, $h = 6{,}54 \,.\, 10^{-27}$ erg sec) einsetzen:

$$U = 3{,}78 \,.\, 10^{-4} a^3 w_0 T^7 \text{ erg/sec}. \tag{7}$$

Die gesamte Wärmestrahlung U kleiner Metallkugeln ist also in der Annäherung, wie sie durch (7) dargestellt wird, der siebenten Potenz ihrer Temperatur proportional. Die Tatsache, daß U aber der dritten Potenz des Radius a proportional ist, besagt, daß die Wärmestrahlung unter unseren Voraussetzungen ein Volumeffekt ist.

Als Beispiel führen wir an, daß für ein Platinkügelchen ($w_0 = 0{,}108 \,.\, 10^{-4}$) mit einem Radius von 10^{-5} cm bei einer Temperatur $T = 400°$ abs. der Energieverlust durch Wärmestrahlung $6{,}68 \,.\, 10^{-6}$ erg/sec beträgt.

Vergleichsweise sei hier noch die Wärmestrahlung einer großen Metallkugel (unter der Voraussetzung, daß die in das Innere der Kugel eindringende Wärmestrahlung vollständig absorbiert wird) angegeben: Nach dem Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz wird die gesamte Wärmestrahlung einer großen vollkommen schwarzen Kugel durch:

$$U_s = 5{,}73 \,.\, 10^{-5} \,.\, 4\pi a^2 T^4 \text{ erg/sec} = 7{,}21 \,.\, 10^{-5} a^2 T^4 \text{ erg/sec}$$

bestimmt. Nun ist das Verhältnis der Gesamtemission einer aus einem Metall vom spezifischen elektrischen Widerstande w_0 bestehenden Fläche

zu der Gesamtemission einer gleich großen Fläche des schwarzen Körpers gegeben durch $\frac{\sqrt{w_0}\,T}{28{,}95}$. Mithin wird die Gesamtemission einer großen Metallkugel bestimmt durch:

$$U_g = 7{,}21 \,.\, 10^{-4} a^2 T^4 \cdot \frac{\sqrt{w_0}\,T}{28{,}95} = 2{,}49 \,.\, 10^{-5} \sqrt{w_0}\, a^2 T^5. \qquad (8)$$

Würde man also auf das obige Platinkügelchen den Ausdruck (8) anwenden, so würde man $U_g = 0{,}84 \,.\, 10^{-4}$ erg/sec erhalten. Dieser Wert ist etwa 12,5 mal so groß wie der entsprechende für U. Der Ausdruck (8) für makroskopische Körper gibt also nicht einmal die Größenordnung der Wärmestrahlung kolloidaler Metallkugeln wieder.

Zum Schlusse wollen wir noch feststellen, daß die oben angegebene Abschätzung für die Gesamtstrahlung eines kolloidalen Metallkügelchens in der Theorie der Photophorese die Annahme rechtfertigt, daß die vom Kügelchen absorbierte Wärmeenergie zur Gänze durch das umgebende Gas abfließt. Die bei der Ehrenhaftschen Versuchsanordnung in der Sekunde vom Teilchen absorbierte und mithin in der gleichen Zeit durch das Gas abgeleitete oder als Wärmestrahlung ausgestrahlte Wärmeenergie hat nämlich die Größenordnung von 1 erg/sec [1]). Da aber die mittlere Oberflächentemperatur eines Teilchens im Ehrenhaftschen Kondensator bei Atmosphärendruck nicht höher als 100° über der Temperatur der Umgebung liegt [2]), und daher für das T des Kügelchens etwa 400° absolut zu setzen ist, so zeigt ein Vergleich mit dem Werte $U = 6{,}68 \,.\, 10^{-6}$ erg/sec, daß der Abfluß der Wärmeenergie durch Strahlung gegenüber dem durch das Gas erfolgenden vollständig zu vernachlässigen ist.

---

[1]) O. Halpern (Ann. d. Phys. **78**, 457, 1924) berechnet z. B. für die von einem Selenkügelchen ($a = 10^{-5}$ cm) absorbierte Wärmeenergie den Wert von 4,5 erg/sec, der allerdings zu hoch ist, worauf ich bei Gelegenheit noch zurückkommen werde.

[2]) O. Halpern berechnet l. c. die Temperaturerhöhung des obigen Selenkügelchens gegenüber der Umgebung zu $36/\gamma^0$ (ebenfalls zu hoch), wo der Akkommodationskoeffizient γ für Selen in Luft nicht kleiner als etwa 0,8 anzunehmen ist.

Über den in einer isotropen Kugel durch ungleichförmige Erwärmung erregten Spannungszustand.

Von G. Grünberg in Leningrad.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 27. November 1925.)

Es wird die Spannungsverteilung in einer isotropen, durch Wärmeleitung von außen erwärmten, anfangs gleichtemperierten Kugel bestimmt und Sätze über Ort und Zeit des Auftretens maximaler Spannungen angegeben. Es ergibt sich unter anderem, daß die maximalen Spannungen bei bestimmter anfänglicher Temperaturdifferenz zwischen Medium und Kugel von deren Durchmesser unabhängig sind.

Herr Prof. A. Joffé zeigte den großen Einfluß, welchen die Oberflächenbeschaffenheit des Kristalls auf seine Widerstandsfähigkeit hat.

Um diesen Einfluß auszuschalten, hat Prof. Joffé eine Versuchsmethode vorgeschlagen, welche auf der Ausnutzung der bei ungleichförmiger Erwärmung eines Körpers in ihm auftretenden Spannungen beruht. Es wird nämlich eine anfangs gleichtemperierte stark abgekühlte kristallinische Kugel plötzlich in ein heißes, flüssiges Medium eingetaucht, wobei in ihrem Innern kräftige Spannungen auftreten, die bei genügender Größe die Kugel zur Zertrümmerung bringen können.

Dem Vorschlage des Herrn Prof. A. Joffé folgend, habe ich die Berechnung des dabei eintretenden Spannungszustandes durchgeführt. Es ist nur der einfachere Fall der isotropen Kugel behandelt. Wird als Versuchsmaterial Steinsalz gewählt, so wird diese Annahme hoffentlich keinen zu großen Fehler bewirken.

Es handelt sich also um die Berechnung der Spannungen, die in einer anfangs gleichtemperierten und dann plötzlich in ein auf der Temperatur T_0 sich befindendes Medium[1]) gebrachten isotropen Kugel auftreten. Nehmen wir an, daß nach dem Eintauchen die Temperatur an der Oberfläche der Kugel als konstant (gleich T_0) angesehen werden darf, so ist die Temperaturverteilung in ihrem Innern in irgend einem Augenblick t bekanntlich durch den Ausdruck

$$T = T_0 \left\{1 + \frac{2R}{\pi r} \cdot \sum_{m=1}^{m=\infty} (-1)^m \cdot \frac{e^{-\left(\frac{a\pi}{R}\right)^2 \cdot m^2 \cdot t}}{m} \cdot \operatorname{Sin} \frac{m\pi r}{R}\right\} \qquad (1)$$

[1]) Wir wollen die Anfangstemperatur der Kugel als Temperaturnullpunkt wählen. Es bedeutet also eigentlich T_0 die anfängliche Temperaturdifferenz zwischen Medium und Kugel.



gegeben[1]). Es bedeuten hier:

r den Abstand des betreffenden Punktes vom Kugelmittelpunkt;

R den Halbmesser der Kugel;

a^2 die Konstante der Wärmeleitungsgleichung. Letztere hat in unserem kugelsymmetrischen Falle die Form

$$\frac{\partial (r T)}{\partial t} = a^2 \cdot \frac{\partial^2 (r T)}{\partial r^2}.$$

Ist nun T als Funktion des Ortes und der Zeit bekannt, so kann man daraus auch die Spannungsverteilung bestimmen. Es hat nämlich J. Hopkinson[2]) gezeigt, daß bei Abwesenheit äußerer Kräfte und kugelsymmetrischer Temperaturverteilung die augenblicklichen Werte der radialen (S_r) und der tangentialen (S_T) Hauptspannungen sich allein durch die gleichzeitig herrschende Temperatur T, die elastischen Konstanten λ, μ[3]) und den linearen Ausdehnungskoeffizienten $\varkappa$ in folgender Weise ausdrücken:

$$S_r = \frac{4 \mu \cdot (3 \lambda + 2 \mu) \cdot \varkappa}{3 (\lambda + 2 \mu)} \cdot \{\overline{T}_R - \overline{T}_r\}, \tag{2}$$

$$S_T = \frac{4 \mu (3 \lambda + 2 \mu) \cdot \varkappa}{3 (\lambda + 2 \mu)} \cdot \left\{\overline{T}_R - \frac{3}{2} T + \frac{1}{2} \overline{T}_r\right\}, \tag{3}$$

wobei $\overline{T}_\varrho$ die mittlere Temperatur innerhalb des Radius ϱ bezeichnet:

$$\overline{T}_\varrho = \frac{4 \pi \int\limits_0^\varrho r^2 T d r}{\frac{4}{3} \pi \varrho^3} = \frac{3 \int\limits_0^\varrho r^2 T d r}{\varrho^3}. \tag{4}$$

Es ist insbesondere $\overline{T}_R$ die mittlere Temperatur der ganzen Kugel.

Infolge der Gleichung des elastischen Gleichgewichts besteht zwischen S_r und S_T der Zusammenhang

$$S_T = \frac{1}{2 r} \cdot \frac{\partial (r^2 S_r)}{\partial r}. \tag{5}$$

Setzen wir:

$$x = \left(\frac{a \pi}{R}\right)^2 \cdot t \tag{6}$$

---

[1]) Wenn die zugeführte Wärme nur zur Erhöhung der Temperatur verbraucht wird.

[2]) J. Hopkinson, Messenger of Math. 8, 1879. Auch in: Original papers by John Hopkinson 2, 357, 1901.

[3]) $\lambda = \frac{\sigma E}{(1 + \sigma)(1 - 2 \sigma)}$, $\mu = \frac{E}{2 (1 + \sigma)}$, wo E den Youngschen Modul, σ die Poissonsche Konstante bedeuten. Im folgenden werden λ, μ und $\varkappa$ als von der Temperatur unabhängig vorausgesetzt.

und

$$u = \frac{\pi r}{R}, \tag{7}$$

so berechnet sich $\overline{T}_r$ aus der Gleichung (1) zu

$$\overline{T}_r = T_0 \cdot \left\{ 1 + 6 \sum_{m=1}^{m=\infty} (-1)^m \cdot e^{-m^2 x} \cdot \left[\frac{-m u \operatorname{Cos} m u + \operatorname{Sin} m u}{m^3 u^3} \right] \right\}, \tag{8}$$

und es ergeben sich aus (2) und (3) die Werte von S_r und S_T:

$$\left.\begin{aligned} \frac{A}{T_0} \cdot S_r &= -\frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-m^2 x}}{m^2} \\ &+ 2 \cdot \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \cdot e^{-m^2 x} \cdot \left[\frac{m u \operatorname{Cos} m u - \operatorname{Sin} m u}{m^3 u^3} \right], \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{A}{T_0} \cdot S_T &= -\frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-m^2 x}}{m^2} \\ + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \cdot e^{-m^2 x} \cdot &\left[-\frac{\operatorname{Cos} m u}{m^2 u^2} + \left(\frac{1}{m^3 u^3} - \frac{1}{m u} \right) \operatorname{Sin} m u \right], \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wobei zur Abkürzung die Bezeichnung

$$A = \frac{\lambda + 2\mu}{4\mu (3\lambda + 2\mu) \varkappa} \tag{11}$$

eingeführt ist.

Es entsteht nun die Frage, zu welcher Zeit und an welchem Orte jede der Spannungen S_r und S_T ihren maximalen Wert erreicht. Es kann sofort gezeigt werden, daß S_T ihren Größtwert im Mittelpunkt erreicht, und daß $(S_T)_{max}$ entweder an der Oberfläche der Kugel oder in deren Zentrum eintritt.

Um den ersten Teil dieser Behauptung zu rechtfertigen, wird es ausreichen zu zeigen, daß in jedem Zeitmoment t S_r eine monoton abnehmende Funktion von r ist. Da an der Kugeloberfläche $(r = R)$ S_R verschwindet [was aus der Gleichung (2) sofort ersichtlich ist], so liegt $(S_r)_{max}$ im Zentrum.

Wir bilden, also von der Gleichung (2) ausgehend, $\frac{\partial S_r}{\partial r}$. Beachtet man noch (4) und (11), so ergibt sich

$$A \frac{\partial S_r}{\partial r} = -\frac{1}{3} \frac{\partial \overline{T}_r}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r} \left| \frac{\int_0^r r^2 T \, d r}{r^3} \right| = -\frac{T - \overline{T}_r}{r}.$$

letzteres bei nochmaliger Heranziehung der Gleichung (4). Da aber $T > \overline{T}_r$ ist [1]), so folgt hieraus

$$\frac{\partial S_r}{\partial r} < 0,$$

was zu beweisen war.

Setzt man in der Formel (9) $r = u = 0$, so findet man für den zur Zeit t größten Wert von S_r

$$A\, S_0 = -\frac{2\,T_0}{\pi^2}\cdot\sum_{m=1}^{\infty} e^{-m^2 x}\cdot\left[\frac{1}{m^2} + (-1)^m\,\frac{\pi^2}{3}\right]. \tag{12}$$

Um den absolut größten Wert von S_0 und damit auch von S_r zu bestimmen, haben wir $\frac{\partial S_0}{\partial t}$ gleich Null zu setzen und die Lösung der daraus folgenden transzendenten Gleichung

$$\sum_{m=1}^{\infty}\left[1 + (-1)^m\cdot\frac{\pi^2\,m^2}{3}\right]\cdot e^{-m^2 x_0} = 0 \tag{13}$$

aufzusuchen. Es ergibt sich

$$e^{-x_0} = 0{,}5674, \tag{14}$$

$$x_0 = \left(\frac{a\,\pi}{R}\right)^2\cdot t_0 = 0{,}5667,$$

$$t_0 = 0{,}0574\cdot\frac{R^2}{a^2}\cdot \tag{15}$$

Die Lösung (14) in (12) eingesetzt, liefert

$$(S_r)_{\max} = \frac{0{,}771\,.\,(3\,\lambda + 2\,\mu)\,.\,\mu\,\varkappa}{\lambda + 2\,\mu}\cdot T_0. \tag{16}$$

und wir erhalten so den Satz:

Die maximale radiale Spannung wird im Mittelpunkt der Kugel erreicht; sie ist von deren Größe unabhängig und ist der Temperaturdifferenz T_0 proportional. Die Zeit t_0, in der sie erreicht wird, ist dem Quadrat des Halbmessers proportional.

Zu der Bestimmung des Maximums von S_T übergehend, zeigen wir erstens, daß S_T eine stetig abnehmende Funktion von r ist. (3) und (11) geben

$$3\,A\cdot\frac{\partial S_T}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r}\,(3\,T - \overline{T}_r) = -2\,\frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial r}\,(T - \overline{T}_r). \tag{17}$$

[1]) Da T stetig von der Oberfläche nach dem Innern der Kugel abnimmt, so ist

$$\overline{T}_\varrho = \frac{3\int_0^\varrho r^2\,T\,d\,r}{\varrho^3} < \frac{3\,T_\varrho\int_0^\varrho r^2\,d\,r}{\varrho^3} = T_\varrho.$$

Hier kann die rechte Seite folgendermaßen umgeformt werden:

$$T - \overline{T}_r = \frac{T r^3 - 3\int\limits_0^r r^2 T\, d r}{r^3} = \frac{\int\limits_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\, d r}{r^3},$$

$$\frac{\partial (T - \overline{T}_r)}{\partial r} = \frac{r^4 \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - 4\int\limits_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\, d r}{r^4} + \frac{\int\limits_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\, d r}{r^4} = \frac{\int\limits_0^r r^4 \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}\, d r}{r^4}$$

$$+ \frac{\int\limits_0^r r^3 \frac{\partial T}{\partial r}\, d r}{r^4} = \frac{\int\limits_0^r r^3 \frac{\partial^2 (r T)}{\partial r^2}\, d r}{r^4} - \frac{\int\limits_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\, d r}{r^4}.$$

Es ist also

$$-3 A \cdot \frac{\partial S_T}{\partial r} = \frac{\int\limits_0^r r^3 \cdot \frac{\partial^2 (r T)}{\partial r^2}\, d r}{r^4} + \left(2 \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\int\limits_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot d r}{r^4}\right). \quad (17')$$

Nun ergibt die Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial^2 (r T)}{\partial r^2} = \frac{1}{a^2} \frac{\partial (r T)}{\partial t},$$

daß $\frac{\partial^2 (r T)}{\partial r^2} > 0$ ist (die Temperatur wächst mit der Zeit), daß also $\frac{\partial (r T)}{\partial r}$ eine wachsende Funktion von r ist. Daraus folgt

$$\int\limits_0^r r^2 \cdot \frac{\partial (r T)}{\partial r}\, d r < \frac{\partial (r T)}{\partial r} \cdot \int\limits_0^r r^2\, d r = \frac{r^3}{3} \cdot \frac{\partial (r T)}{\partial r},$$

$$\frac{\int\limits_0^r r^3 \frac{\partial T}{\partial r}\, d r}{r^4} + \frac{\int\limits_0^r r^2 T\, d r}{r^4} < \frac{1}{3 r} \cdot \left[r \frac{\partial T}{\partial r} + T\right],$$

$$\frac{\int\limits_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\, d r}{r^4} < \frac{1}{3} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{3 r} \cdot \frac{T r^3 - 3\int\limits_0^r r^2 T\, d r}{r^3}$$

$$= \frac{1}{3} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{3} \frac{\int\limits_0^r r^3 \frac{\partial T}{\partial r}\, d r}{r^4},$$

also

$$\frac{\int\limits_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\, d\, r}{r^4} < \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial r}.$$

Für den in den runden Klammern stehenden Ausdruck in Gleichung (17′) bekommt man jetzt

$$2 \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\int\limits_0^r r^3 \frac{\partial T}{\partial r}\, d\, r}{r^4} > \frac{3}{2} \frac{\partial T}{\partial r} > 0.$$

und da nach dem oben Bemerkten $\frac{\partial^2 (r\, T)}{\partial\, r^2} > 0$ ist, so ist das erste Glied auf der rechten Seite der Gleichung (17′) auch positiv, also

$$\frac{\partial S_T}{\partial r} < 0,$$

was zu beweisen war [1]). Es erreicht mithin S_T seinen größten positiven Wert im Kugelmittelpunkt. Er ist übrigens dem Werte von S_r in diesem Punkte zu jeder Zeit gleich, was aus den Formeln (2) und (3) sofort erhellt [denn im Mittelpunkt ist $(T)_{r=0} = (\overline{T}_\tau)_{r=0}$]. Es herrscht also im Zentrum ein allseitig gleicher Zug, was von vornherein auch zu erwarten war. Der zweite extreme Wert von S_T liegt an der Oberfläche. Er beträgt

$$(S_T)_R = -\frac{3\, T_0}{\pi^2 A} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-m^2 x}}{m^2}, \tag{18}$$

ist also stets negativ und sein Betrag nimmt mit der Zeit ab. Seine maximale Größe ist

$$(S_T)_{\max} = -\frac{0{,}5\, T_0}{A} = -\frac{2\,\mu\,(3\,\lambda + 2\,\mu)\,\varkappa}{\lambda + 2\,\mu} \cdot T_0. \tag{19}$$

Tragen wir die Spannungsverteilungen zu irgend einer Zeit in einem Diagramm auf, so bekommen wir Kurven, deren allgemeiner Charakter durch Fig. 1 veranschaulicht wird.

Es sind dabei S_r und S_T in willkürlichen Einheiten gemessen.

Die radiale Spannung S_r ist in der ganzen Kugel positiv, S_T dagegen im inneren Teile (von $r = 0$ bis $r = 0\,c$) positiv, wechselt aber nachher sein Zeichen und ist in der äußeren Kugelschicht negativ. Dies erklärt sich

[1]) Die Verwickeltheit des Beweises rührt davon her, daß in der Nähe der Oberfläche $\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}$ negativ wird, daß mithin $\frac{\partial T}{\partial r}$ dort abnimmt.

dadurch, daß die wärmere äußere Schicht sich ausdehnen möchte, daran aber durch den kälteren inneren Teil gehindert wird. Sie ist also komprimiert, wodurch eine Druckspannung in ihr erregt wird.

Fig. 1.

Die absolute Größe des maximalen Oberflächenwertes von S_T ist $\frac{2}{0{,}771} \cong \frac{8}{3}$ mal größer als der absolut größte Wert von S_r (und auch von S_T) im Kugelmittelpunkt.

Wäre eine anfangs warme Kugel in ein kälteres Medium eingetaucht, so würde dies eine Vorzeichenumkehr bei T_0, also auch bei S_r und S_T bedeuten.

Hält man es für berechtigt, die vorliegende Analyse auf eine Steinsalzkugel anzuwenden [1]), so berechnet sich die maximale radiale Spannung $(S_r)_{max}$ nach der Formel (16) zu

$$(S_r)_{max} \cong 8\, T_0 \,\text{kg/cm}^2$$

und die maximale Spannung S_T an der Oberfläche nach (19) zu

$$(S_T)_{max} \cong -20{,}6\, T_0 \,\text{kg/cm}^2,$$

wobei folgende Werte der Konstanten benutzt sind:

$$E = 4 \,.\, 10^5 \,\text{kg/cm}^2, \quad \sigma = 0{,}22, \quad \varkappa = 4 \,.\, 10^{-5},$$

und für t_0 gibt Formel (15)

$$t_0 \cong 1{,}9\, R^2 \,\text{sec},$$

mit dem Werte

$$a^2 = 0{,}030 \,\text{cm}^2/\text{sec}.$$

Führt man in die Form (16) und (19) E und σ statt λ und μ ein, so bekommen sie eine etwas einfachere Gestalt:

$$(S_r)_{max} = 0{,}385 \cdot \frac{E}{1-\sigma} \varkappa T_0, \tag{16'}$$

$$(S_T)_{max} = -\frac{E}{1-\sigma} \varkappa T_0, \tag{19'}$$

[1]) Eigentlich ist dies gar nicht gestattet, da E für Steinsalz stark verschiedene Werte je nach der betrachteten Richtung aufweist ($E = 4 \,.\, 10^5$ kg/cm² bis $3 \,.\, 10^5$ kg/cm²). Die im Text gegebene Berechnung gehört zu einer fiktiven isotropen Kugel, deren Wärmeleitungskonstante a^2 und deren kubische Kompressibilität $\frac{1}{K} = \frac{3}{3\lambda + 2\mu}$ denen von Steinsalz gleich sind und deren E die Größe $4 \,.\, 10^5$ kg/cm² hat. Für die Kompressibilität ist der Wert $\frac{1}{K} = 4{,}2 \,.\, 10^{-5}$ (nach Voigt) angenommen, woraus der im Text angegebene Wert $\sigma = 0{,}22$ berechnet ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Spannungsverteilung in einer isotropen, durch Wärmeleitung von außen erwärmten Kugel bestimmt.

2. Es ergibt sich, daß die radiale Spannung S_r zu jeder Zeit ihren größten Wert im Mittelpunkt der Kugel hat. Am Anfang der Erwärmung ist S_r durchweg Null, wächst dann mit der Zeit, erreicht seinen absolut größten Wert im Zentrum zur Zeit $t_0 = 0{,}0574 \cdot \frac{R^2}{a^2}$ und sinkt dann allmählich wieder auf Null.

3. Was die tangentiale Spannung S_T anbelangt, so ist ihr Wert im Mittelpunkt der Kugel dem Werte von S_r an diesem Orte zu jeder Zeit gleich, nimmt bei Entfernung vom Zentrum stetig ab und ist an der Oberfläche stets negativ. Der absolut größte (übrigens negative) Wert von S_T besteht an der Oberfläche der Kugel im Anfangsaugenblick.

Die maximalen Werte von S_r und S_T sind von der Größe der Kugel und der Wärmeleitungskonstante a^2 unabhängig und der anfänglichen Temperaturdifferenz proportional.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Bemerkung zu meiner Arbeit „Zum quadratischen Starkeffekt der Alkalien“.

Von **W. Thomas** in Breslau.

(Eingegangen am 12. Dezember 1925.)

Auf S. 599 der erwähnten Arbeit[1]) ist von alten Messungen Ladenburgs und den neuen Untersuchungen über die anomale Dispersion die Rede. Gemeint sind die Messungen über den inversen Starkeffekt[2]), sowie neue Untersuchungen über die anomale elektrische Doppelbrechung am Na-Dampf von Ladenburg und Kopfermann[3]), in denen an der D_2-Linie eine elektrische Doppelbrechung nachgewiesen wird, an D_1 dagegen nicht; aus der Größe der Doppelbrechung an D_2 wird die Verschiebung der π-Komponente gegen die σ-Komponenten bestimmt.

Ich habe ferner nachzutragen, daß der Gedankengang, der die Berechnung der elektrischen Störungsenergie ermöglichte (siehe S. 591), auch dem graphischen Verfahren zugrunde liegt, das Herr Bartels zur Darstellung von Fourierkoeffizienten wasserstoffunähnlicher Bahnen angegeben hat[4]).

---

1) ZS. f. Phys. **34**, 586, 1925.
2) Phys. ZS. **22**, 549, 1921; ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924.
3) Berl. Ber. 1925, S. 420.
4) ZS. f. Phys. **32**, 415, 1925.

Zur Quantenmechanik. II.

Von **M. Born, W. Heisenberg** und **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 16. November 1925.)

Die aus Heisenbergs Ansätzen in Teil I dieser Arbeit entwickelte Quantenmechanik wird auf Systeme von beliebig vielen Freiheitsgraden ausgedehnt. Die Störungstheorie wird für nicht entartete und eine große Klasse entarteter Systeme durchgeführt und ihr Zusammenhang mit der Eigenwerttheorie Hermitescher Formen nachgewiesen. Die gewonnenen Resultate werden zur Ableitung der Sätze über Impuls und Drehimpuls und zur Ableitung von Auswahlregeln und Intensitätsformeln benutzt. Schließlich werden die Ansätze der Theorie auf die Statistik der Eigenschwingungen eines Hohlraumes angewendet.

Einleitung. Die vorliegende Arbeit versucht den weiteren Ausbau der Theorie einer allgemeinen quantentheoretischen Mechanik, deren physikalische und mathematische Grundlagen in zwei vorausgegangenen Arbeiten der Verfasser [1]) dargestellt sind. Es erwies sich als möglich, die genannte Theorie auf Systeme von mehreren Freiheitsgraden zu erweitern [2]) (Kap. 2) und durch Einführung der „kanonischen Transformationen“ das Problem der Integration der Bewegungsgleichungen auf bekannte mathematische Fragestellungen zurückzuführen; dabei ergab sich mittels dieser Theorie der kanonischen Transformationen einerseits eine Störungstheorie (Kap. 1, § 4), die eine weitgehende Ähnlichkeit mit der klassischen Störungstheorie aufweist, andererseits ein Zusammenhang der Quantenmechanik mit der mathematisch so hochentwickelten Theorie der quadratischen Formen unendlich vieler Variablen (Kap. 3). — Bevor wir aber auf die Darstellung dieser weiteren Entwicklung der Theorie eingehen, werden wir ihren physikalischen Inhalt genauer zu umgrenzen suchen.

Der Ausgangspunkt der versuchten Theorie war die Überzeugung, daß es nicht möglich sein werde, der Schwierigkeiten, die uns in der Quantentheorie gerade in den letzten Jahren auf Schritt und Tritt begegneten, Herr zu werden, ehe für die Mechanik der Atom- und Elektronenbewegungen ein mathematisches System von Beziehungen zwischen prinzipiell beobachtbaren Größen zur Verfügung stände von ähnlicher

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925. M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925. Im folgenden als (Teil) I zitiert.

[2]) Anm. bei der Korr. In einer inzwischen erschienenen Arbeit von P. Dirac (Proc. Roy. Soc. London **109**, 642, 1925) sind unabhängig einige der in Teil I und in dieser Arbeit enthaltenen Gesetzmäßigkeiten und weitere neue Folgerungen aus der Theorie angegeben worden.

Einfachheit und Einheit, wie das System der klassischen Mechanik. Ein solches System von quantentheoretischen Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen wird allerdings gegenüber der bisherigen Quantentheorie den Mangel aufweisen müssen, daß es nicht unmittelbar geometrisch anschaulich interpretiert werden kann, da ja die Elektronenbewegungen nicht in den uns geläufigen Begriffen von Raum und Zeit beschrieben werden können; es wird ein charakteristischer Zug der neuen Theorie sein, daß sie ebensosehr eine Abänderung der bisherigen Kinematik wie der bisherigen Mechanik darstellt; es wird aber ein wichtiger Vorzug dieser Quantenmechanik darin bestehen, daß die Grundpostulate der Quantentheorie einen vollkommen organischen Bestandteil dieser Mechanik ausmachen, daß also z. B. die Existenz diskreter stationärer Zustände für die neue Theorie ebenso natürlich ist, wie etwa die Existenz diskreter Eigenschwingungsfrequenzen für die klassische Theorie (vgl. Kap. 3). Wenn man eben die fundamentalen, durch die quantentheoretischen Grundpostulate gegebenen Unterschiede zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie im Auge behält, so scheint uns ein Formalismus, wie der in den beiden oben zitierten Arbeiten und im folgenden versuchte, wenn er sich als richtig erweisen sollte, eine Quantenmechanik darzustellen, die der klassischen so ähnlich ist, wie man nur irgendwie hoffen konnte. Wir erinnern hier nur an die Gültigkeit von Energie- und Impulssatz und an die Form der Bewegungsgleichungen (Kap. 1, § 2). Dieser Ähnlichkeit der neuen Teorie mit der klassischen entspricht es auch, daß von einem selbständigen Korrespondenzprinzip neben dieser Theorie wohl nicht die Rede sein kann; vielmehr kann die Theorie selbst als exakte Formulierung des Bohrschen Korrespondenzgedankens aufgefaßt werden. Es wird eine wichtige Aufgabe für die weitere Entwicklung der Theorie sein, die Art dieser Korrespondenz genauer zu untersuchen und den Übergang von der symbolischen Quantengeometrie in die anschauliche klassische Geometrie zu beschreiben. Im Hinblick auf diese Frage scheint es uns ein besonders wesentlicher Zug der neuen Theorie, daß in ihr die kontinuierlichen Spektra und die Linienspektra der Atome gleichberechtigt nebeneinander auftreten, d. h. als Lösung ein und derselben Bewegungsgleichung erscheinen und mathematisch eng miteinander verknüpft sind (vgl. Kap. 3, § 3); eine Unterscheidung zwischen „gequantelten“ und „ungequantelten“ Bewegungen verliert in dieser Theorie offenbar jeden Sinn, da in ihr nicht von einer Quantenbedingung die Rede ist, die bestimmte Bewegungen aus einer großen Anzahl von möglichen aussondert; an Stelle dieser Bedingung tritt vielmehr eine

quantenmechanische Grundgleichung (Kap. 1, § 1), die für alle möglichen Bewegungen Geltung hat und die notwendig ist, um dem Bewegungsproblem überhaupt einen bestimmten Sinn zu geben.

Obwohl wir nun gerne aus der mathematischen Einheitlichkeit und Einfachheit der hier versuchten Theorie schließen möchten, daß sie schon wesentliche Züge der wirklichen Verhältnisse beim Problem des Atombaues wiedergibt, so muß man sich doch darüber klar sein, daß die Theorie eine Lösung der prinzipiellen Schwierigkeiten der Quantentheorie noch nicht geben kann. Die Kräfte, die dem Strahlungswiderstand der klassischen Theorie entsprechen, sind noch nicht in die Theorie eingearbeitet und für den Zusammenhang des Problems der Kopplung mit der hier versuchten Quantenmechanik sind nur einige undeutliche Anzeichen vorhanden (vgl. Kap. 1, § 5). Trotzdem scheint es, als ob diese prinzipiellen quantentheoretischen Schwierigkeiten vom Standpunkt der neuen Theorie aus ein anderes Aussehen zeigten, als bisher und als ob doch eine mehr als bisher begründete Hoffnung zur späteren Lösung dieser Probleme bestünde. Denken wir z. B. an die Frage der Stoßprozesse. Auf die grundsätzlichen Schwierigkeiten, die in der bisherigen Theorie einer Vereinigung der Grundpostulate der Quantentheorie mit der Gültigkeit des Energiesatzes bei schnellen Stößen im Wege stehen, hat in letzter Zeit besonders Bohr[1]) hingewiesen. In der hier versuchten Theorie ergeben sich nun sowohl die Grundpostulate, wie der Energiesatz als mathematische Folgen der quantenmechanischen Gleichungen und die Ergebnisse der Franck-Hertzschen Stoßversuche scheinen so eine naturgemäße mathematische Konsequenz der Theorie; daher darf man hoffen, daß bei einer künftigen Behandlung der Stoßprobleme auf Grund der Quantenmechanik eben wegen des organischen Zusammenhanges der Grundpostulate mit dieser Mechanik Schwierigkeiten der erwähnten Art nicht auftreten werden.

Der Fragenkomplex der anomalen Zeemaneffekte zeigt zunächst vom Standpunkt der hier versuchten Theorie aus kaum ein anderes Aussehen als bisher. Der in den Grundvoraussetzungen dieser Theorie enthaltene innige Zusammenhang der „aperiodischen“ und der „periodischen Bahnen“ bringt zwar mit sich, daß wir nicht sicher sein können, daß das Larmorsche Theorem allgemein gilt (Kap. 4, § 2); die Voraussetzungen für die Gültigkeit dieses Theorems sind beim Oszillator, nicht aber ohne weiteres beim Kernatom erfüllt. Doch ist es nicht wahrscheinlich, daß dieser Gesichtspunkt zu einer Deutung der anomalen Zeemaneffekte führen

[1]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **34**, 142, 1925.

kann; vielmehr dürfte die Quantenmechanik bei den Zeemaneffekten mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen haben wie die bisherige Theorie; das Problem der anomalen Zeemaneffekte ist aber neuerdings durch eine Note von Uhlenbeck und Goudsmit[1]) in ein neues Stadium getreten. Diese Verfasser machen die Annahme, daß das Elektron selbst ein mechanisches und magnetisches Moment besitze (deren Verhältnis doppelt so groß sein solle, wie bei Atomen), daß es also eigentlich gar keine anomalen Zeemaneffekte gebe; durch diese Annahme fallen die Schwierigkeiten bei den statistischen Gewichten fort und es ergibt sich eine qualitative Deutung sämtlicher mit dem Problem der Multiplettstruktur und der Zeemaneffekte zusammenhängenden Phänomene; die Frage, ob man dadurch schon eine quantitative Deutung dieser Erscheinungen erhält, kann allerdings erst durch genauere Untersuchungen mit den Methoden der Quantenmechanik beantwortet werden; einige Resultate des Kap. 4 scheinen bezüglich der Zeemaneffekte diese Hoffnung auf die Möglichkeit einer späteren quantitativen Deutung zu bestärken.

Schließlich haben wir noch versucht, ein bekanntes statistisches Problem mit den durch die Theorie gegebenen neuen Methoden zu behandeln: Bekanntlich kann man durch Quantelung der Eigenschwingungen eines (in spiegelnde Wände eingeschlossenen) Hohlraums nach den bisherigen Methoden zu Ergebnissen kommen, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den Ansätzen der Lichtquantentheorie aufweisen und die eine Ableitung der Planckschen Formel gestatten. Man erhält aber, wie stets von Einstein[2]) hervorgehoben wurde, bei einer solchen halbklassischen Behandlung der Hohlraumstrahlung einen falschen Wert für das mittlere Schwankungsquadrat der Energie in einem Teilvolumen. Dieses Ergebnis muß als besonders schwerwiegender Einwand gegen die bisherigen Methoden der Quantentheorie angesehen werden, weil es sich einerseits hier um ein Versagen der Theorie schon beim einfachen Problem des harmonischen Oszillators handelt, und weil andererseits die genannte Schwierigkeit auch bei jeder Statistik der Eigenschwingungen irgend eines mechanischen Systems, z. B. eines Kristallgitters, auftreten würde. Wir haben nun gefunden, daß die auf Grund der Kinematik und Mechanik der hier versuchten Theorie durchgeführte entsprechende Rechnung zum richtigen Werte des Schwankungsquadrates, wie zur Planckschen Formel führt, was wohl als wichtige Stütze für die hier versuchte Quantenmechanik anzusehen ist.

---

[1]) G. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, 953, 1925.
[2]) A. Einstein, Phys. ZS. **10**, 185, 817, 1909.

Kapitel 1. Systeme von einem Freiheitsgrad.

§ 1. Grundprinzipien. I. Eine quantentheoretische Größe a — sei es Koordinate oder Impuls oder irgend eine Funktion beider — wird repräsentiert durch die Gesamtheit der Größen

$$a(nm)\, e^{2\pi i \nu(nm)t} \tag{1}$$

oder auch unter Weglassung des für alle zum System gehörigen Größen gleichen (nur von den Indizes n und m abhängigen) Faktors $e^{2\pi i \nu(nm)t}$ durch die Gesamtheit der Zahlen

$$a(nm). \tag{2}$$

Wir können also von einer (übrigens unendlichen) „Matrix“ a sprechen.

II. Die Rechenoperationen, wie Addition, Multiplikation der quantentheoretischen Größen sind entsprechend den für Matrizen gültigen Rechenregeln definiert.

III. Gegeben sei eine durch Additionen und Multiplikationen von Matrizen definierte Funktion $f(x_1, x_2, \ldots x_s)$, wo die $x_1, x_2, \ldots x_s$ quantentheoretische Größen bedeuten. Dann führen wir zwei Arten von Differentialquotienten der Funktion f nach einer der Größen x (etwa x_1) ein:

a) Differentialquotient erster Art:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \lim_{\alpha \to 0} \frac{f(x_1 + \alpha 1, x_2, \ldots, x_s) - f(x_1, x_2, \ldots, x_s)}{\alpha}, \tag{3}$$

wo α eine Zahl und 1 die durch

$$1 = (\delta_{nm}), \quad \delta_{nm} = \begin{cases} 1 \text{ für } n = m \\ 0 \quad „ \quad n \neq m \end{cases}$$

definierte Einheitsmatrix ist.

b) Differentialquotient zweiter Art, definiert durch [1])

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}(nm) = \frac{\partial D(f)}{\partial x_1(mn)}, \tag{4}$$

wo $D(f)$ die Diagonalsumme der Matrix f bedeutet.

Äußerlich werden wir die beiden Arten von Differentiationen durch den Bruchstrich [dicker Bruchstrich für a), dünner für b)] unterscheiden.

Die Differentiation zweiter Art wurde in Teil I ausschließlich benutzt, da sie eine einfache Formulierung des Variationsprinzips der Quantenmechanik ermöglicht und daher als naturgemäß erscheint. Für manche Rechnungen ist jedoch der Differentialquotient erster Art bequemer zu handhaben. Allgemein mag bemerkt werden, daß die Einführung eines Differentialquotienten in der Quantenmechanik etwas

[1]) Vgl. Teil I.

künstlich ist und daß die Operationen der linken Seite von (6) das naturgemäße Analogon zum Differentialquotienten der klassischen Theorie darstellen. Es ist für die Formulierung der kanonischen Gleichungen wichtig, festzustellen, daß für die Energiefunktion $H(pq)$ die beiden Arten (3) und (4) der Differentiation identisch werden[1]).

IV. Das Rechnen mit den quantentheoretischen Größen würde wegen der Nichtgültigkeit des kommutativen Gesetzes der Multiplikation in gewissem Sinne unbestimmt bleiben, wenn nicht der Wert von $pq - qp$ vorgeschrieben würde[2]). Wir führen daher als fundamentale quantenmechanische Relation ein:

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}\,\mathbf{1}. \tag{5}$$

Auf die korrespondenzmäßig-physikalische Bedeutung dieser Relation werden wir später zu sprechen kommen. An dieser Stelle scheint es uns wichtig, hervorzuheben, daß Gleichung (5), Kap. 1, die einzige unter den Grundgleichungen der hier versuchten Quantenmechanik ist, in welchen die Plancksche Konstante h vorkommt. Es ist befriedigend, daß die Konstante h an dieser Stelle schon in so einfacher Form in die Grundlagen der Theorie eingeht; außerdem erkennt man aus (5), Kap. 1, daß die neue Theorie im Limes $h = 0$ in die klassische übergehen dürfte, wie es physikalisch gefordert werden muß.

---

[1]) In der Tat wurden ja für die Energiefunktion H in Teil I nicht irgendwelche Funktionen etwa der Form

$$H^* = \sum a_{sr} p^s q^r$$

zugelassen, sondern durch symmetrisierte Funktionen ersetzt, die zu denselben Hamiltonschen Gleichungen Anlaß gaben:

$$H = \sum a_{sr} \cdot \frac{1}{s+1} \sum_{l=0}^{s} p^{s-l} q^r p^l.$$

Für diese symmetrisierten Funktionen H aber gilt nach den in Teil I abgeleiteten Formeln

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \sum a_{sr} \frac{1}{s+1} \left\{ \sum_{l=0}^{s-1} (s-l) p^{s-1-l} q^r p^l + \sum_{l=1}^{s} l p^{s-l} q^r p^{l-1} \right\}$$

$$= \sum a_{sr} \sum_{l=0}^{s-1} p^{s-1-l} q^r p^l = \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}}.$$

$$\frac{\partial H}{\partial q} = \sum a_{sr} \frac{r}{s+1} \sum_{l=0}^{s} p^{s-l} q^{r-1} p^l = \sum a_{sr} \sum_{j=0}^{r-1} q^{r-1-j} p^s q^j = \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}}.$$

[2]) Die Bewegungsgleichungen lassen lediglich erkennen, daß diese Differenz eine Diagonalmatrix sein muß.

Aus der Gleichung (5), Kap. 1 kann noch eine später wichtige Beziehung abgeleitet werden:

Sei $f(pq)$ irgend eine Funktion von p und q, so gilt:

$$\left.\begin{aligned} fq - qf &= \frac{\partial f}{\partial p}\frac{h}{2\pi i}, \\ pf - fp &= \frac{\partial f}{\partial q}\frac{h}{2\pi i}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Denn nehmen wir einmal an, diese Gleichungen seien richtig für irgend zwei Funktionen φ und ψ, dann sind sie auch richtig für $\varphi + \psi$ und $\varphi . \psi$. Für $\varphi + \psi$ ist dies trivial, für $\varphi . \psi$ ergibt eine leichte Rechnung:

$$\begin{aligned} \varphi \cdot \psi q - q\varphi\psi &= \varphi(\psi q - q\psi) + (\varphi q - q\varphi)\psi \\ &= \left(\varphi\frac{\partial\psi}{\partial p} + \frac{\partial\varphi}{\partial p}\psi\right)\frac{h}{2\pi i} = \frac{\partial(\varphi\psi)}{\partial p}\frac{h}{2\pi i}; \end{aligned}$$

analog für $p\varphi\psi - \varphi\psi p$.

Nun gilt die Relation (6) für p und q, also auch für jede Funktion f, die formal nach Potenzen von p und q entwickelbar ist.

§ 2. Die kanonischen Gleichungen, Energiesatz und Frequenzbedingung Seien jetzt eine Energiefunktion $H(pq)$ und die zugehörigen kanonischen Gleichungen

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}; \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \tag{7}$$

gegeben. Aus dem Kombinationsprinzip für

$$\nu(nm) + \nu(mk) = \nu(nk) \tag{8}$$

folgt, daß ν dargestellt werden kann in der Form

$$\nu(nm) = \frac{W_n - W_m}{h}. \tag{9}$$

Wir führen jetzt eine quantentheoretische Größe W ein als „Termgröße“, definiert durch

$$W(nm) = \begin{cases} W_n & \text{für } n = m \\ 0 & \text{„} \quad n \neq m. \end{cases}$$

W ist also eine Diagonalmatrix.

Dann gilt für irgend eine quantentheoretische Größe:

$$\dot{a} = \frac{2\pi i}{h}(Wa - aW). \tag{10}$$

In der Tat war ja (vgl. Teil I) $\dot{a}$ definiert durch

$$\dot{a}(nm) = 2\pi i\nu(nm)a(nm).$$

Zu den Grundpfeilern der Theorie, die wir hier aufzubauen suchen, gehört der Energiesatz ($\boldsymbol{H}$ = const) und die Frequenzbedingung $\left(\nu(n\,m) = \frac{H_n - H_m}{h};\ H_n = W_n + \text{const}\right)$.

Den Beweis für diese beiden Sätze führen wir, indem wir die Beziehungen (6) und (10) in Gl. (7) (Kap. I) einsetzen.

Dann ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{Wq} - \boldsymbol{qW} &= \boldsymbol{Hq} - \boldsymbol{qH} \\ \boldsymbol{Wp} - \boldsymbol{pW} &= \boldsymbol{Hp} - \boldsymbol{pH} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

oder auch

$$(\boldsymbol{W} - \boldsymbol{H})\,\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}\,(\boldsymbol{W} - \boldsymbol{H}) = 0,$$
$$(\boldsymbol{W} - \boldsymbol{H})\,\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}\,(\boldsymbol{W} - \boldsymbol{H}) = 0.$$

Die Größe $\boldsymbol{W} - \boldsymbol{H}$ ist also mit $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$, daher auch mit jeder Funktion von $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{q}$, insbesondere auch mit $\boldsymbol{H}$ vertauschbar:

$$(\boldsymbol{W} - \boldsymbol{H})\,\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}\,(\boldsymbol{W} - \boldsymbol{H}) = 0.$$

Daraus folgt nach (10), Kap. 1:

$$\dot{\boldsymbol{H}} = 0. \tag{12}$$

Damit ist der Energiesatz bewiesen, $\boldsymbol{H}$ ist als Diagonalmatrix $H(n\,m) = \delta_{n\,m} H_n$ erkannt. Aus (11), Kap. 1, folgt nun unmittelbar auch die Frequenzbedingung:

$$q\,(n\,m)\,(H_n - H_m) = q\,(n\,m)\,(W_n - W_m), \tag{13}$$

d. h.

$$\frac{H_n - H_m}{h} = \nu\,(n\,m). \tag{14}$$

Wir haben bisher aus den kanonischen Gleichungen mit Hilfe der Grundgleichung (5), Kap. 1, Energiesatz und Frequenzbedingung bewiesen. Nachträglich aber können wir den Beweis auch umkehren. Wir wissen, daß Energiesatz und Frequenzbedingung richtig sind. Wenn also die Energiefunktion $\boldsymbol{H}$ als analytische Funktion irgendwelcher Variablen $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{Q}$ gegeben ist, so gelten immer dann, wenn

$$\boldsymbol{PQ} - \boldsymbol{QP} = \frac{h}{2\pi i}\,\boldsymbol{1}$$

ist, die kanonischen Gleichungen:

$$\dot{\boldsymbol{Q}} = \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{P}}, \quad \dot{\boldsymbol{P}} = -\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{Q}}. \tag{15}$$

Dies folgt unmittelbar daraus, daß die Größen $\boldsymbol{PH} - \boldsymbol{HP}$ bzw. $\boldsymbol{HQ} - \boldsymbol{QH}$ in doppelter Weise, nämlich entsprechend (6), Kap. 1, und entsprechend Gleichung (10), Kap. 1, interpretiert werden können.

§ 3. Kanonische Transformationen. Unter einer „kanonischen Transformation" der Variablen p, q in neue Variable P, Q wird man nach dem Vorhergehenden eine Transformation verstehen, bei welcher

$$pq - qp = PQ - QP = \frac{h}{2\pi i} \tag{16}$$

ist; denn dann gelten für P, Q wie für p, q die kanonischen Gleichungen (7), Kap. 1, bzw. (15), Kap. 1.

Eine allgemeine Transformation, die dieser Bedingung genügt, heißt

$$\left.\begin{aligned} P &= SpS^{-1} \\ Q &= SqS^{-1} \end{aligned}\right\}, \tag{17}$$

wo S eine beliebige quantentheoretische Größe bedeutet; wir möchten vermuten, daß (17), Kap. 1, sogar die allgemeinste kanonische Transformation darstellt. Die Transformation (17), Kap. 1, hat noch die einfache Eigenschaft, daß für irgend eine Funktion $f(P, Q)$ gilt:

$$f(P, Q) = Sf(p, q)S^{-1}, \tag{18}$$

wobei $f(p, q)$ aus $f(P, Q)$ dadurch hervorgeht, daß P durch p, Q durch q unter Beibehaltung der Funktionsform ersetzt wird. Der Beweis dieser Behauptung für Funktionen im Sinne unserer Definition folgt unmittelbar aus der Bemerkung, daß der Satz für Summe und Produkt mit Summanden bzw. Faktoren p, q gilt.

Die Wichtigkeit der kanonischen Transformation beruht auf folgendem Satze: Wenn irgend ein Wertepaar p_0, q_0 gegeben ist, das der Gleichung (15), Kap. 1, genügt, so kann man das Problem der Integration der kanonischen Gleichungen für eine Energiefunktion $H(pq)$ reduzieren auf das folgende Problem: Es ist eine Funktion S so zu bestimmen, daß mit

$$p = Sp_0S^{-1}, \quad q = Sq_0S^{-1} \tag{19}$$

die Funktion

$$H(pq) = SH(p_0q_0)S^{-1} = W \tag{20}$$

eine Diagonalmatrix wird. Gleichung (20), Kap. 1, ist das Analogon zur Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung; S entspricht in gewisser Weise der Wirkungsfunktion.

§ 4. Störungstheorie. Es sei vorgelegt das durch die Energiefunktion definierte mechanische Problem:

$$H = H_0(pq) + \lambda H_1(pq) + \lambda^2 H_2(pq) + \cdots \tag{21}$$

Wir nehmen das durch die Energiefunktion $H_0(pq)$ definierte mechanische Problem als gelöst an; es seien also Lösungen p_0, q_0 bekannt, die der Bedingung $p_0q_0 - q_0p_0 = \frac{h}{2\pi i}\mathbf{1}$ genügen und



$H_0(p_0 q_0) = W_0$ zu einer Diagonalmatrix machen. Dann suchen wir eine Transformationsfunktion S so zu bestimmen, daß

$$p = S p_0 S^{-1}, \quad q = S q_0 S^{-1}, \tag{22}$$

und daß

$$H(pq) = S H(p_0 q_0) S^{-1} = W,$$

d. h. gleich einer Diagonalmatrix wird. Wir versuchen zur Lösung den Ansatz:

$$S = 1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots \tag{23}$$

Dann ist

$$S^{-1} = 1 - \lambda S_1 + \lambda^2 (S_1^2 - S_2) + \lambda^3 \ldots \tag{24}$$

Nehmen wir für H den Ausdruck (21), Kap. 1, so können wir nach Potenzen von λ ordnen und erhalten die Näherungsgleichungen:

$$\left.\begin{array}{r} H_0(p_0 q_0) = W_0 \\ S_1 H_0 - H_0 S_1 + H_1 = W_1 \\ S_2 H_0 - H_0 S_2 + H_0 S_1^2 - S_1 H_0 S_1 + S_1 H_1 - H_1 S_1 + H_2 = W_2 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ S_r H_0 - H_0 S_r + F_r(H_0, \ldots, H_r, S_0, \ldots, S_{r-1}) = W_r \end{array}\right\} \tag{25}$$

wobei $H_0, H_1, \ldots$ stets mit den Argumenten p_0, q_0 zu nehmen sind.

Die erste Gleichung (25), Kap. 1, ist erfüllt. Die übrigen lassen sich der Reihe nach auflösen, und zwar in ganz analoger Weise wie in der klassischen Theorie: Man bildet erst den Mittelwert zur Festlegung der Energiekonstante und kann dann ohne weiteres die Lösung hinschreiben:

$$\left.\begin{array}{l} W_r = \bar{F}_r, \\ S_r(mn) = \dfrac{F_r(mn)}{h\nu_0(mn)}(1 - \delta_{nm}), \end{array}\right\} \tag{26}$$

wobei $\nu_0(nm)$ die Frequenzen der ungestörten Bewegung sind.

Diese Lösung genügt der Bedingung

$$S \cdot \tilde{S}^* = 1, \tag{27}$$

wo der Cirkumflex die Vertauschung von Zeilen und Spalten (Transposition) bedeutet und der Stern Übergang zur konjugierten komplexen Größe. Da wir auf diese Relation später von einem allgemeineren Standpunkt aus zurückkommen werden, wollen wir sie hier nur für die erste Näherung bestätigen, die wir sogleich ausrechnen werden; für diese lautet sie

$$S_1 + \tilde{S}_1^* = 0. \tag{28}$$

Die Bedeutung der Gleichung (8), Kap. 1, beruht darauf, daß aus ihr der Hermitesche Charakter der Matrizen $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{q}$ folgt; denn nach (22), Kap. 1, wird [1])

$$\boldsymbol{q}^* = \boldsymbol{S}^* \boldsymbol{q}_0^* \boldsymbol{S}^{*-1} = \tilde{\boldsymbol{S}}^{-1} \tilde{\boldsymbol{q}}_0 \tilde{\boldsymbol{S}} = \tilde{\boldsymbol{q}},$$

und analog für $\boldsymbol{p}$.

In erster Näherung folgt aus (26), Kap. 1, wie in der klassischen Theorie:

$$\boldsymbol{W}_1 = \overline{\boldsymbol{H}}_1; \tag{29}$$

sodann

$$S_1(mn) = \frac{H_1(mn)}{h\nu_0(mn)}(1 - \delta_{mn}). \tag{30}$$

Dieser Ausdruck erfüllt in der Tat die Bedingung (28), Kap. 1, wegen der Voraussetzung, daß H_1 eine Hermitesche Form ist. Nunmehr kann man die Energie in zweiter Näherung berechnen und findet:

$$W_2 = \overline{H}_2 + \frac{1}{h} \sum_l{}' \frac{H_1(nl) H_1(ln)}{\nu_0(nl)}, \tag{31}$$

wo der Akzent am Summenzeichen bedeutet, daß die Glieder mit verschwindendem Nenner ($l = n$) fortzulassen sind.

In dieser Weise kann man fortfahren und sukzessive alle Glieder der Reihen $\boldsymbol{W}$ und $\boldsymbol{S}$ bestimmen. Setzt man die Reihe für $\boldsymbol{S}$ in (22), Kap. 1, ein, so erhält man die Entwicklungen

$$\begin{aligned} \boldsymbol{q} &= \boldsymbol{q}_0 + \lambda \boldsymbol{q}_1 + \lambda^2 \boldsymbol{q}_2 + \cdots, \\ \boldsymbol{p} &= \boldsymbol{p}_0 + \lambda \boldsymbol{p}_1 + \lambda^2 \boldsymbol{p}_1 + \cdots \end{aligned}$$

mit bekannten Koeffizienten. So lautet z. B. die erste Näherung

$$\begin{aligned} \boldsymbol{q}_1 &= \boldsymbol{S}_1 \boldsymbol{q}_0 - \boldsymbol{q}_0 \boldsymbol{S}_1, \\ \boldsymbol{p}_1 &= \boldsymbol{S}_1 \boldsymbol{p}_0 - \boldsymbol{p}_0 \boldsymbol{S}_1; \end{aligned}$$

oder ausführlich:

$$\left.\begin{aligned} q_1(mn) &= \frac{1}{h} \sum_k{}' \left(\frac{H_1(mk) q_0(kn)}{\nu_0(mk)} - \frac{q_0(mk) H_1(kn)}{\nu_0(kn)} \right) \\ p_1(mn) &= \frac{1}{h} \sum_k{}' \left(\frac{H_1(mk) q_0(kn)}{\nu_0(mk)} - \frac{q_0(mk) H_1(kn)}{\nu_0(kn)} \right) \end{aligned}\right\}. \tag{32}$$

Die Formeln (32), Kap. 1, bedeuten die Ergebnisse der Kramersschen Dispersionstheorie [2]) im Grenzfall unendlich kleiner Frequenz des äußeren Feldes; diese Möglichkeit einer einfachen Ableitung der sonst auf Grund von Korrespondenzbetrachtungen gewonnenen Formeln scheint uns sehr

---

[1]) Man beachte die Rechenregel $(\widetilde{\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}}) = \tilde{\boldsymbol{b}} \tilde{\boldsymbol{a}}$.

[2]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924; **114**, 310, 1924. Vgl. auch R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwiss. **11**, 584, 1923.

zugunsten der hier versuchten Theorie zu sprechen. Gleichung (31), Kap. 1, wurde von Born[1]) durch Umdeutung der entsprechenden klassischen Formeln erhalten. Die Glieder $m = n$ der Gleichung (32), Kap. 1, entsprechen der Kramersschen Formel für das gewöhnliche Dispersionslicht, die anderen Glieder $m \neq n$ entsprechen den von Kramers und Heisenberg[2]) angegebenen Formeln für das „Streulicht der Kombinationsfrequenzen“. Die letzteren Ausdrücke wurden von Pauli[3]) zur Berechnung der Intensitäten der in äußeren elektrischen Feldern auftretenden (sonst „verbotenen“) Übergänge bei Hg benutzt. Für die Ableitung der allgemeinen Dispersionsformeln (wenn die Frequenz des äußeren Feldes nicht verschwindet) sind noch allgemeinere Betrachtungen über die Wirkung zeitlich veränderlicher äußerer Kräfte notwendig, zu denen wir jetzt übergehen werden.

§ 5. Systeme, bei denen die Zeit explizite in der „Energiefunktion“ vorkommt. Die Behandlung der quantenmechanischen Wirkung äußerer Kräfte, die explizite von der Zeit abhängen, scheint uns deshalb von besonderem Interesse, weil bei diesem Problem einige Unterschiede zwischen der quantentheoretischen und der klassischen Mechanik charakteristisch zu Tage kommen. Das Problem der Wirkung zeitlich veränderlicher äußerer Kräfte ist aufzufassen als Grenzfall des Problems der Wechselwirkung zweier Systeme, wobei der Einfluß der Wechselwirkung auf das eine System (es heiße A) so gering ist, daß die Wirkungen auf das andere System (B) durch diesen Einfluß nicht verändert werden. Betrachten wir also jetzt vom Standpunkt der Quantenmechanik die Kopplung zweier Systeme A, B; die Hamiltonsche Funktion zerfalle in drei Teile H_A, $\lambda \mathsf{H}_B$ und $\varepsilon \lambda \mathsf{H}_{AB}$ (λ sei ein zunächst willkürlicher Parameter, ε eine kleine Größe). Das System A sei bekannt. Zur Berechnung der Bewegungen von B genügt es in der klassischen Theorie, wenn man für die Koordinaten von B die Bewegungsgleichungen [aus der Hamiltonschen Funktion $\lambda (\mathsf{H}_B + \varepsilon \mathsf{H}_{AB})$] aufstellt, wobei man für die Koordinaten von A ihre Lösungen als Funktion der Zeit (für die bestimmten vorliegenden Werte der Konstanten in A) einsetzt. Hierdurch tritt eben bei Vernachlässigung der Rückwirkung neben der Konstanten von A nur die Zeit als neue Variable im Störungsproblem für B auf. In der Quantenmechanik liegen die Verhältnisse ebenso, wenn wir uns auf die Störungen erster Ordnung (d. h. die mit ε proportionalen Glieder

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **26**, 379, 1924.

[2]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925,

[3]) W. Pauli, Verhandl. d. dän. Akad. d. Wiss. (Im Erscheinen.)

in den Koordinaten, Impulsen usw. von B) beschränken. Anders aber ist es bei den Störungen höherer Ordnung. Denn bei der Berechnung der Störungen höherer Ordnung kommen Produktbildungen vor aus Größen, von denen mehr als eine die Koordinaten von A implizite enthält. Dies bedeutet aber nach den Regeln der quantenmechanischen Produktbildung, daß es keineswegs genügt, die „äußeren Kräfte als Funktionen der Zeit" für die bestimmten Werte der Konstanten in A zu kennen, sondern diese äußeren Kräfte müssen uns für alle Werte der Konstanten bekannt sein. Damit scheint aber der Begriff der äußeren Kräfte eigentlich den Sinn zu verlieren. Die Auflösung dieser Schwierigkeit scheint uns in der Bemerkung zu liegen, daß die Rückwirkung selbst zu Gliedern der Ordnung $\lambda \varepsilon^2$ in den Koordinaten von B Anlaß gibt, daß also eine gleichzeitige Vernachlässigung der Rückwirkung und Berechnung der Glieder mit ε^2 in B nur dann einen Sinn hat, wenn auch λ als sehr klein betrachtet werden kann, d. h. physikalisch, wenn eine Abänderung der Größen in A um Beträge von der Ordnung der entsprechenden Größen in B keine merkliche Änderung der Wirkung von A auf B herbeiführen würde. In dieser Annäherung aber läßt sich auch die quantenmechanische Produktbildung und daher die Berechnung der Störungen höherer Ordnung in ε wieder durchführen, und zwar reduzieren sich die Regeln dieser Produktbildung einfach auf die der klassischen Multiplikation, da ja die in H_{AB} eingehenden Koordinaten, Amplituden und Frequenzen in dieser Näherung nicht von den Konstanten in A abhängen. In diesem Sinne könnte z. B. die Wirkung eines starken elektromagnetischen Wechselfeldes auf ein Atom durchaus als Wirkung einer „äußeren Kraft" unter Vernachlässigung der Rückwirkung berechnet werden, da die Energie des Feldes im Vergleich zu der des Atoms als unendlich angesehen werden kann. Auch die Wirkung einer α-Partikel auf die Elektronen eines Atoms könnte wegen der relativ großen Energie der α-Partikel als „äußere Kraft", wie in der klassischen Theorie aufgefaßt werden und auch die Fourierentwicklung der dabei auf die Elektronen wirkenden Kraft nach der Zeit wäre in dieser Näherung die klassische. Aber die Wirkung der Kräfte eines einzelnen Atoms auf ein anderes kann niemals als Wirkung äußerer Kräfte gedeutet werden — d. h. nur in den Gliedern erster Ordnung, in denen eine solche Deutung stets möglich ist —, da für die Glieder höherer Ordnung die Vernachlässigung der Rückwirkung zu falschen Resultaten führen würde.

Das Ergebnis unserer Überlegungen fassen wir dahin zusammen: Unter gewissen Voraussetzungen hat es, wie in der klassischen Theorie,

einen Sinn, von der Wirkung bestimmter zeitlich veränderlicher Kräfte auf das Atom zu sprechen. In diesem Falle gelten für das Rechnen mit der explizite auftretenden Zeit die Rechenregeln der klassischen Theorie: Sei z. B. das äußere Kraftfeld periodisch mit der Periode ν_0, so lautet das allgemeine Glied einer Koordinate q:

$$q(mn,\ \tau) \,.\, e^{2\pi i[\nu(mn) + \tau\nu_0]t}, \tag{33}$$

das allgemeine Glied von q^2:

$$\sum_{k,\tau'} q(mk,\ \tau - \tau')\, q(kn,\ \tau')\, e^{2\pi i[\nu(mn) + \tau\nu_0]t}. \tag{34}$$

Der Fall der zeitlich veränderlichen äußeren Kräfte scheint uns deshalb ein bemerkenswertes Beispiel für den korrespondenzmäßigen Übergang der quantentheoretischen Kinematik in die klassische.

Wenn es sich nur um die Berechnung der Wirkungen erster Ordnung der äußeren Kräfte handelt, so bleiben die durch die folgenden Rechnungen zu gewinnenden Resultate auch richtig, wenn die am Anfang genannten Voraussetzungen nicht erfüllt sind — in genauer Analogie zur klassischen Theorie.

Nach den vorausgehenden Überlegungen läßt sich die mathematische Behandlung der Systeme, in denen (bei Gültigkeit der erwähnten Voraussetzungen) die Zeit explizite auftritt, einfach in Analogie zu den entsprechenden klassischen Methoden durchführen. Nehmen wir wieder an, die äußere Kraft sei periodisch in der Zeit mit der Periode ν_0, die Hamiltonsche Funktion sei [1])

$$H = H(p_k q_k,\ \cos 2\pi\nu_0 t). \tag{35}$$

Dann führen wir einen neuen Freiheitsgrad mit den Variabeln q', p' ein und nehmen als Hamiltonsche Funktion des neuen Problems, in dem die Zeit nicht mehr explizite vorkommt:

$$H' = H(p_k,\ q_k;\ q') + 2\pi\nu_0 \sqrt{1 - q'^2}\, p'. \tag{36}$$

Die kanonischen Gleichungen für p_k, q_k bleiben dabei die bisherigen, nur steht für $\cos 2\pi\nu_0 t$ stets q'. Die neu dazu kommenden Gleichungen heißen:

$$\left.\begin{aligned} \dot{q}' &= \frac{\partial H'}{\partial p'} = 2\pi\nu_0\sqrt{1 - q'^2}, \\ \dot{p}' &= -\frac{\partial H'}{\partial q'} = -\frac{\partial H}{\partial q'} + 2\pi\nu_0 \frac{q'}{\sqrt{1 - q'^2}} \cdot p'. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

[1]) Wir nehmen hier einen Augenblick die Ergebnisse des nächsten Kapitels über Systeme mit mehreren Freiheitsgraden vorweg.

Die erste Gleichung sagt aus, daß q' wirklich (bis auf willkürliche Wahl des Anfangspunktes der Zeit) gleich $\cos 2\pi\nu_0 t$ wird, so daß die kanonischen Gleichungen für p_k, q_k dieselbe Form haben, wie beim früheren Problem; die zweite Gleichung (37), Kap. 1, gibt eine Bestimmung von p'. Durch (36), Kap. 1, ist also das Problem (35), Kap. 1, wirklich auf die sonst behandelten Fälle zurückgeführt.

Uns interessiert vor allem die Frage, welche Veränderungen wir an den Störungsformeln (25), Kap. 1, vorzunehmen haben, wenn die Zeit explizite in H_1, H_2, ..., nicht aber in H_0 auftritt. Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Störungsformeln für unseren Fall aus den früheren dadurch hervorgehen, daß überall, wo früher ein Glied der Form $H_0 S_r - S_r H_0$ auftrat, jetzt $H_0 S_r - S_r H_0 + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial S_r}{\partial t}$ gesetzt wird. (H_0 kommt nur in solchen Verbindungen vor). Also heißen die niedrigsten Ordnungen der neuen Störungsformeln:

$$\left.\begin{aligned} H_0(p_0 q_0) &= W_0, \\ S_1 H_0 - H_0 S_1 - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial S_1}{\partial t} + H_1 &= W_1, \\ S_2 H_0 - H_0 S_2 - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial S_2}{\partial t} + \left(H_0 S_1 - S_1 H_0 + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial S_1}{\partial t}\right) S_1 & \\ + S_1 H_1 - H_1 S_1 + H_2 &= W_2, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots & \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

Wir möchten vermuten, daß diese Formeln (38), Kap. 1, auch dann gelten, wenn die Annahme, daß die äußeren Kräfte periodisch in der Zeit seien, nicht zutrifft — obwohl wir diese Annahme bei der Ableitung der Formeln benutzt haben.

Die Gleichungen erster Ordnung der Formeln (38), Kap. 1, die ja auch noch richtig bleiben, wenn die Voraussetzungen der „äußeren Kräfte" nicht mehr erfüllt sind, beantworten zusammen mit (22), Kap. 1:

$$q = q_0 + \lambda(S_1 q_0 - q_0 S_1),$$
$$p = p_0 + \lambda(S_1 p_0 - p_0 S_1),$$

die Fragen der Dispersionstheorie in einem allgemeinen Sinne. In der Tat, setzen wir:

$$H_1 = E \,.\, e q_0 \cos 2\pi\nu_0 t,$$

so folgt

$$\left.\begin{aligned} H_1(mn, 1) &= \frac{Ee}{2} q_0(mn), \qquad H_1(mn, -1) = \frac{Ee}{2} q_0(mn), \\ S_1(mn, 1) &= \frac{Ee}{2h}\frac{q_0(mn)}{\nu_0(mn)+\nu_0}, \quad S_1(mn, -1) = \frac{Ee}{2h}\frac{q_0(mn)}{\nu_0(mn)-\nu_0}. \end{aligned}\right\} \quad (39)$$

Daraus folgt [vgl. (22), Kap. 1]

$$q_1(mn, +1) = \frac{Ee}{2h}\sum_k\left(\frac{q_0(mk)\,q_0(kn)}{\nu_0(mk)+\nu_0} - \frac{q_0(mk)\,q_0(kn)}{\nu_0(kn)+\nu_0}\right). \quad (40)$$

Wenn wir noch annehmen, daß wir kartesische Koordinaten, d. h. $p = m\dot{q}$ haben:

$$q_1(mn, 1) = \frac{Ee}{2h.2\pi i m}\sum_k \frac{q_0(mk)\,p_0(kn) - p_0(mk)\,q_0(kn)}{(\nu_0(mk)+\nu_0)(\nu_0(kn)+\nu_0)}; \quad (41)$$

ebenso

$$q_1(mn, -1) = \frac{Ee}{2h.2\pi i m}\sum_k \frac{q_0(mk)\,p_0(kn) - p_0(mk)\,q_0(kn)}{(\nu_0(mk)-\nu_0)(\nu_0(kn)-\nu_0)}. \quad (42)$$

Die Gleichungen (40), (41), (42), Kap. 1, stimmen überein mit den Formeln der Kramersschen Dispersionstheorie [1]). Besonders interessant scheint noch der Fall sehr hoher Frequenz des einfallenden Lichtes $|\nu_0| \gg |\nu_0(mk)|$ bzw. $|\nu_0(kn)|$. Dann erhält man in erster Näherung:

$$\mathbf{q}_1 = -\frac{Ee}{h\,2\pi i \nu_0^2 m}(\mathbf{p}_0\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_0\mathbf{p}_0)\cos 2\pi\nu_0 t$$

oder wegen (5), Kap. 1:

$$\mathbf{q}_1 = +\frac{Ee}{4\pi^2 m\nu_0^2}\cos 2\pi\nu_0 t. \quad (43)$$

Dieses Ergebnis bedeutet, daß eben die quantenmechanische Vertauschungsrelation (5), Kap. 1, schließlich verursacht, daß für hinreichend hohe Frequenzen das Elektron sich bei der Streuung wie ein freies Elektron verhält. Das Streulicht der Frequenzen $\nu_0(mn) + \nu_0$ $(m \neq n)$ verschwindet, das Streulicht der Frequenz ν_0 hat die bei Streuung durch ein freies Elektron zu erwartende Intensität [2]).

Kapitel 2. Grundlagen der Theorie der Systeme von beliebig vielen Freiheitsgraden.

§ 1. **Die kanonischen Bewegungsgleichungen; Störungstheorie bei nichtentarteten Systemen.** Bei $f > 1$ Freiheitsgraden liegt es nahe, statt einer Darstellung der quantentheoretischen Größen durch zweidimensionale Matrizen eine solche durch $2f$-dimensionale Matrizen zu wählen, entsprechend der $2f$-dimensionalen Mannigfaltigkeit der stationären Zustände im klassischen J-Raum:

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{q}_k &= (q_k(n_1 \ldots n_f,\ m_1 \ldots m_f)), \\ \mathbf{p}_k &= (p_k(n_1 \ldots n_f,\ m_1 \ldots m_f)). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

[1]) Vgl. die Diskussion der für $\nu_0 = 0$ gewonnenen Resultate auf S. 567.

[2]) Vgl. die Arbeiten von W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925; W. Thomas, Naturwiss. **13**, 627, 1925; F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.

Doch ist diese Darstellung, wenngleich unter Umständen sehr bequem und übersichtlich, durchaus nicht notwendig. Auch bei mehreren Freiheitsgraden werden die dynamischen Grundgleichungen die Form von Matrizengleichungen haben; aber die Matrizen können auch zweidimensional geschrieben werden, wie bisher. Denn schon bei einem Freiheitsgrad zeigte sich, daß die in der Zeilenanordnung der Matrizen zum Ausdruck kommende Reihenfolge der stationären Zustände (im Gegensatz zur bisherigen Theorie) ganz beliebig und durch keine innere Eigenschaft des Systems bestimmt ist. Diese Bemerkung kann nun ohne weiteres auf die mehrdimensionalen Matrizen übertragen werden; man kann beliebige Umordnungen vornehmen, speziell auch die $2f$-dimensionalen Matrizen in zweidimensionale verwandeln. Denn die grundlegenden Definitionen der Addition und Multiplikation sowie der zeitlichen Differentiation sind offenbar ganz unabhängig von irgendwelchen Ordnungsbeziehungen zwischen den Zeigersystemen $n_1, n_2, \ldots, n_f$, welche einzeln genommen die Zustände, paarweise die Übergänge bezeichnen.

Es ist danach auch klar, daß die allgemeinen Regeln der Matrizenanalysis, wie sie in I., Kap. I, und in Kap. 1 dieser Arbeit dargelegt wurden, ohne weiteres auch in der Theorie der Systeme von mehreren Freiheitsgraden anzuwenden sind. Ebenso überträgt sich unmittelbar die Ableitung der Bewegungsgleichungen aus dem Variationsprinzip von I., Kap. II, so daß wir sogleich anschreiben können:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}; \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \tag{2}$$

Als wesentlich neue, über die Theorie der Systeme mit einem Freiheitsgrad hinausgehende Annahme kommen bei mehreren Freiheitsgraden die allgemeinen Vertauschungsrelationen der p_k und q_k hinzu. Ebenso wie bei einem Freiheitsgrad würde ja das Rechnen mit den quantentheoretischen Größen in gewisser Weise unbestimmt, wenn nicht die „Vertauschungsrelationen" angegeben würden.

Als naheliegende Verallgemeinerung von (5), Kap. 1, bieten sich folgende Gleichungen dar:

$$\left.\begin{aligned} p_k q_l - q_l p_k &= \frac{h}{2\pi i}\,\delta_{kl}, \\ p_k p_l - p_l p_k &= 0, \\ q_k q_l - q_l q_k &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Wenn H die (symmetrisierte) Energiefunktion bedeutet, kann auf Grund dieser Beziehungen (2), Kap. 2, ersetzt werden durch

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \tag{2'}$$

Ferner folgt aus diesen Relationen[1]), wie oben in Kap. 1 dieser Arbeit:

$$\left.\begin{aligned} p_k f(q_1 \cdots q_f, p_1 \cdots p_f) - f p_k &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial f}{\partial q_k}, \\ f q_k - q_k f &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial f}{\partial p_k}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Der Beweis von Energiesatz und Frequenzbedingung wird dann aus (2') und (4), Kap. 2, wie in Kap. 1 geführt. Ebenso läßt sich auf Grund von (3) und (4) zeigen, daß immer dann, wenn für ein System P_k, Q_k die Relationen (3), Kap. 2, erfüllt sind und die Energiefunktion als analytische Funktion der P_k und Q_k gegeben ist, die kanonischen Bewegungsgleichungen (2'), Kap. 2, gelten.

Man wird also eine Transformation der Variablen p_k, q_k in neue Variablen P_k, Q_k dann als „kanonisch" bezeichnen, wenn sie die Relation (3), Kap. 2, ungeändert läßt.

Eine sehr allgemeine Klasse solcher Transformationen ist wieder durch die Formeln

$$\left.\begin{aligned} P_k &= S p_k S^{-1}, \\ Q_k &= S q_k S^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

gegeben. Diese Transformation hat auch wieder die Eigenschaft, jede Funktion $f(PQ)$ überzuführen in

$$f(P_1, \ldots, P_f, Q_1, \ldots, Q_f) = S f(p_1, \ldots, p_f, q_1, \ldots, q_f) S^{-1}. \tag{6}$$

Wenn ein System $p_1^0, \ldots, p_f^0, q_1^0, \ldots, q_f^0$ bekannt ist, das den Gleichungen (3), Kap. 2, genügt, so reduziert sich das Problem der Integration der Gleichungen (2), Kap. 2, wieder auf das andere Problem: Es ist eine Funktion S zu suchen, die den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} p_k &= S p_k^0 S^{-1}, \\ q_k &= S q_k^0 S^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

genügt, und die

$$H(pq) = S H(p^0 q^0) S^{-1} = W \tag{7}$$

in eine Diagonalmatrix überführt.

Gleichung (7) stellt wieder das Analogon zur Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung dar.

---

[1]) Die physikalische Bedeutung dieser Relationen bei der Dispersionstheorie wird diskutiert von H. A. Kramers, Physika, Dez. 1925.



Die Gleichungen (3), Kap. 2, zusammen mit (2), Kap. 2, würden offenbar viel zu viel Forderungen an die p_k, q_k stellen, wenn alle diese Gleichungen voneinander unabhängig wären. Es muß als eine interessante mathematische Aufgabe angesehen werden, die Gleichungen (3) aus einem Minimum unabhängiger und widerspruchsfreier Voraussetzungen abzuleiten; doch soll auf diese Frage hier nicht eingegangen werden. Wir begnügen uns mit der Bemerkung, daß

$$\frac{d}{dt}\sum_k (p_k q_k - q_k p_k) = 0$$

aus den Bewegungsgleichungen (1), Kap. 2, allgemein zu folgern ist. Dagegen soll allgemein gezeigt werden, daß die Gleichungen (3), Kap. 2, zusammen mit den Bewegungsgleichungen (2), Kap. 2, bzw. der gleichwertigen Forderung (7), Kap. 2, erfüllbar sind (natürlich von singulären Ausnahmefällen abgesehen).

Dieser Beweis ist zu liefern im Zusammenhang mit der Verallgemeinerung der Störungstheorie von Kap. 1, § 4, für beliebig viele Freiheitsgrade. Wir denken uns die Energiefunktion $H(p\,q)$ derart als

$$H = H_0(p\,q) + \lambda H_1(p\,q) + \lambda^2 H_2(p\,q) + \cdots \tag{8}$$

geschrieben, daß

$$H_0(p\,q) = \sum_{k=1}^{f} H^{(k)}(p_k q_k)$$

wird. Für $\lambda = 0$ haben wir also f ungekoppelte Systeme von je einem Freiheitsgrad; die f Probleme

$$H = H^{(k)}(p_k q_k)$$

seien gelöst durch

$$q_k = q_k^0, \quad p_k = p_k^0$$

mit q_k^0, p_k^0 als zweidimensionalen Matrizen

$$q_k^0 : \left(q_k^0(n\,m)\right); \quad p_k^0 : \left(p_k^0(n\,m)\right). \tag{10}$$

Wenn wir diese f ungekoppelten Systeme formal als ein einziges System von f Freiheitsgraden betrachten, so sind die q_k^0 p_k^0 als 2 f-dimensionale Matrizen

$$\left.\begin{aligned} q_k^0 &= \left(q_k^0(n_1 \ldots n_f;\quad m_1 \ldots m_f)\right),\\ p_k^0 &= \left(p_k^0(n_1 \ldots n_f;\quad m_1 \ldots m_f)\right)\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

darzustellen, für welche gilt:

$$\begin{aligned} q_k^0(n_1 \ldots n_f;\quad m_1 \ldots m_f) &= \delta_k\, q_k^0(n_k m_k),\\ p_k^0(n_1 \ldots n_f;\quad m_1 \ldots m_f) &= \delta_k\, p_k^0(n_k m_k),\end{aligned}$$

wobei $\delta_k = 1$, wenn $n_j = m_j$ für alle j außer $j = k$, $\delta_k = 0$, wenn für irgend ein j ($\neq k$) nicht $n_j = m_j$ ist. Daraus aber erkennt man: Erstlich bleiben die Gleichungen

$$p_k^0 q_k^0 - q_k^0 p_k^0 = \frac{h}{2\pi i} 1, \tag{12}$$

ursprünglich für die zweidimensionalen Matrizen (10), Kap. 2, geltend, auch für die $2f$-dimensionalen Matrizen (11), Kap. 2, in Kraft. Zweitens ergeben sich die Beziehungen

$$\left.\begin{array}{l} p_k^0 q_l^0 - q_l^0 p_k^0 = 0 \text{ für } l \neq k, \\ p_k^0 p_l^0 - p_l^0 p_k^0 = q_k^0 q_l^0 - q_l^0 q_k^0 = 0. \end{array}\right\} \tag{13}$$

Für $\lambda = 0$ gelten daher wirklich alle Gleichungen (13), Kap. 2. Es soll gezeigt werden, daß p, q derart bestimmt werden können, daß (3), Kap. 2, auch für die höheren Näherungen gleichzeitig mit $H = W$ erfüllt wird. Vorauszusetzen ist dabei wiederum, daß das System H_0 als nicht-entartet gewählt wurde, d. h. daß unter den Diagonalgliedern von H_0 bei Einsetzen von $q = q^0$, $p = p^0$ keine zwei gleich sind. In diesem Falle haben wir nur wieder den Ansatz (5a), Kap. 2,

$$q_k = S q_k^0 S^{-1}; \quad p_k = S p_k^0 S^{-1} \tag{14}$$

zu machen und

$$S = 1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots$$

derart zu bestimmen, daß die Gleichung $H = W$ erfüllt wird. Die Gleichungen (3), Kap. 2, sind dann sämtlich auch befriedigt, da sie durch (14) in (12), (13) übergehen. Also ist der verlangte Beweis geführt.

Die Gleichungen (3) sind invariant gegenüber einer linearen orthogonalen Transformation der q_k und p_k. Denn setzt man

$$q'_k = \sum_l a_{kl} q_l, \qquad \sum_l a_{kl} a_{jl} = \delta_{kj},$$
$$p'_k = \sum_l a_{kl} p_l,$$

so wird

$$p'_k q'_l - q'_l p'_k = \sum_{hj} a_{kh} a_{lj} (p_h q_j - q_j p_h) = \delta_{kl} \frac{h}{2\pi i}$$

und entsprechend für die anderen Relationen. Fordern wir daher die Bedingungen (3), Kap. 2, für ein kartesisches Koordinatensystem, so gelten sie auch in jedem andern kartesischen Koordinatensystem.

Anhangsweise sei hier noch darauf hingewiesen, daß ein wohlbekannter Satz der klassischen Mechanik sich auf Grund der Festsetzungen (3), Kap. 2, ohne weiteres in die neue Theorie überträgt. Es sei

$$H = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_k \frac{p_k^2}{m_k} + E_{\text{pot}}, \tag{15}$$

und E_{pot} eine homogene Funktion der Koordinaten vom Grade n. Es wird dann nach (3), Kap. 2:

$$E_{pot} = \frac{1}{n} \sum_k \frac{\partial E_{pot}}{\partial q_k} q_k \tag{16}$$

und

$$\frac{d}{dt} \sum_k p_k q_k = \sum_k (\dot{p}_k q_k + p_k \dot{q}_k) = 2 E_{kin} - n E_{pot},$$

also für die Mittelwerte

$$\bar{E}_{kin} = \frac{n}{2} \bar{E}_{pot}. \tag{17}$$

Z. B. wird für $n = 2$ (harmonische Schwingungen) $\bar{E}_{kin} = \bar{E}_{pot}$ und für $n = -1$ (Coulombsche Kräfte) $\bar{E}_{kin} = -\frac{1}{2} \bar{E}_{pot}$.

§ 2. Entartete Systeme. Wir wollen nun die entarteten Systeme ins Auge fassen. Wird das Verschwinden einiger der Frequenzen $\nu(nm)$ zugelassen (der Einfachheit halber denken wir uns die Matrizen zweidimensional dargestellt), so kann die Energiekonstanz $\dot{H} = 0$ noch immer durch die in I und hier ausgeführten Überlegungen aus den Bewegungsgleichungen und den Vertauschungsregeln (3), Kap. 2, abgeleitet werden. Aber $\dot{H} = 0$ hat nicht mehr notwendig die Folge, daß H eine Diagonalmatrix ist, und der Beweis des Frequenzsatzes wird damit undurchführbar. Es sind also bei entarteten Systemen die Bewegungsgleichungen zusammen mit (3), Kap. 2, allein nicht ausreichend zur eindeutigen Festlegung der Eigenschaften des Systems, und es ist eine Verschärfung dieser Grundgleichungen nötig. Es liegt nahe anzunehmen, daß diese Verschärfung so zu fassen ist: Als Grundgleichungen sollen allgemein gewählt werden können die Vertauschungsrelationen und

$$H = W = \text{Diagonalmatrix}. \tag{18}$$

Durch diese Forderung ist offenbar die Gültigkeit der Frequenzbedingung auch für die entarteten Systeme gesichert. Sehr wahrscheinlich wird dabei auch (von singulären Fällen abgesehen) die Energie W stets eindeutig bestimmt sein. Dagegen werden die Koordinaten q_k nicht eindeutig festgelegt. Man kann sich, wenn man eine Lösung p_k, q_k von $H(pq) = W$ besitzt, neue Lösungen verschaffen durch den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} p' &= S p S^{-1}, \\ q' &= S q S^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Damit wird

$$H(p'q') = W' = SWS^{-1},$$

und die Forderung $\boldsymbol{W}' = \boldsymbol{W}$ ergibt $\boldsymbol{W}\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}\boldsymbol{W} = \dot{\boldsymbol{S}} \frac{h}{2\pi i} = 0$, also

$$\boldsymbol{S} = \text{const.} \tag{20}$$

Betrachten wir zunächst dieses Ergebnis in seiner Bedeutung für die nichtentarteten Systeme. Hier muß nach (20), Kap. 2, die Matrix $\boldsymbol{S}$ eine Diagonalmatrix werden, und die Gleichungen (19), Kap. 2, bedeuten

$$\left.\begin{aligned} p'(nm) &= p(nm)\, S_n S_m^{-1}, \\ q'(nm) &= q(nm)\, S_n S_m^{-1}, \end{aligned}\right\} \tag{19'}$$

wenn wir kurz S_n für $S(nn)$ schreiben.

Die Unbestimmtheit der Lösung, die hierdurch angezeigt ist, wird wesentlich herabgemindert durch die Forderung, daß auch die neue Lösung $\boldsymbol{p}'\ \boldsymbol{q}'$ eine „reelle“, durch Hermitesche Matrizen dargestellte Bewegung werden soll; denn das ergibt

$$|S_n S_m^{-1}| = |S_m S_m^{-1}|,$$

oder

$$|S_n| = |S_m|. \tag{21}$$

Die hier zutage tretende Unbestimmtheit bedeutet also eine Willkür der Phasenkonstanten; und zwar erhalten wir hier einen allgemeinen Beweis der schon in I aufgestellten Vermutung, daß in jedem Problem für jeden Zustand n je eine Phase φ_n unbestimmt bleibt. Man übersieht auch an Hand von (19′), in welcher Weise diese Phasen in die Elemente der Matrizen $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{q}$ eingehen. In Teil I wurde weiter vermutet, daß außer dieser beschriebenen Phasenwillkür bei nichtentarteten Systemen keine Nichteindeutigkeit mehr zu erwarten sei. Nun könnten wir offenbar bei der Störungsrechnung von Kap. 1, § 4, zu jeder der „periodischen“ Matrizen S_n noch eine konstante Matrix hinzu addieren. Doch bedeutet das natürlich nicht, daß in jeder Näherung neue unbestimmt bleibende Phasen hinzukommen. Man übersieht leicht, daß durch Ausnutzung dieser Möglichkeit keine allgemeinere Lösung $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{q}$ gefunden werden könnte. sofern $\boldsymbol{p}^0$, $\boldsymbol{q}^0$ von vornherein mit unbestimmten Phasen angenommen war.

Gehen wir nun zu entarteten Systemen über, so können wir aus (20) nicht mehr folgern, daß $\boldsymbol{S}$ eine Diagonalmatrix sei, und es ergibt sich durch (19) wirklich die Möglichkeit, von $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{q}$ wesentlich verschiedene Lösungen $\boldsymbol{p}'$, $\boldsymbol{q}'$ abzuleiten. Es scheint, daß diese Nichteindeutigkeit in der Natur der Sache liegt. Die entarteten Systeme besitzen offenbar eine Labilität, dank deren durch beliebig kleine Störungen endliche Änderungen der Koordinaten herbeigeführt werden können, und die darin ihren mathematischen Ausdruck findet, daß bei völliger Abwesenheit von Störungen die Lösung der dynamischen

Gleichungen teilweise unbestimmt bleibt. Natürlich werden bei jedem einzelnen wirklichen Atom die für die physikalischen Eigenschaften des Systems, insbesondere die Übergangswahrscheinlichkeiten maßgebenden Koordinaten stets durch äußere Störungen oder durch die Vorgeschichte des Systems eindeutig festgelegt sein.

Wir wollen nun den Einfluß beliebiger Störungen auf das entartete System untersuchen. Sei also

$$H(p\,q) = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \cdots, \tag{22}$$

und sei p^0, q^0 eine beliebige, aber fest gewählte Lösung des ungestörten Problems:

$$H_0(p_0\,q_0) = W_0. \tag{23}$$

Der Ansatz

$$p = S\,p^0\,S^{-1},$$
$$q = S\,q^0\,S^{-1},$$

mit

$$S = S_0(1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots), \tag{24}$$

$$S^{-1} = (1 - \lambda(S_1 + \lambda S_2 \ldots) + \lambda^2 \ldots)\,S_0^{-1}, \tag{25}$$

ergibt dann, wenn wir in H_0, $H_1 \ldots$ die Argumente p^0, q^0 auslassen:

$$S_0 H_0 S_0^{-1} = W_0, \tag{26}$$

$$S_0 S_1 H_0 S_0^{-1} - S_0 H_0 S_1 S_0^{-1} + S_0 H_1 S_0^{-1} = W_1, \tag{27}$$

$$S_0 S_2 H_0 S_0^{-1} - S_0 H_0 S_2 S_0^{-1} + S_0 F_2(H_0 H_1 H_2; S_1) S_0^{-1} = W_2, \tag{28}$$

. . . .

$$S_0 S_r H_0 S_0^{-1} - S_0 H_0 S_r S_0^{-1}$$
$$+ S_0 F_r(H_0 H_1 \ldots H_r, S_1 \ldots S_{r-1}) S_0^{-1} = W_r. \tag{29}$$

Das sind fast wieder die Gleichungen (26), Kap. 1, nur mit dem Unterschied, daß auf der linken Seite überall vorn mit S_0 und hinten mit S_0^{-1} multipliziert ist.

Die Gleichung (26), Kap. 2, ist bereits oben erörtert worden; es wird $S_0(n\,m)$ gleich Null außer für verschwindendes $\nu_0(n\,m)$. Die noch verbleibende Willkür in S_0 muß nun nach Möglichkeit ausgenutzt werden, um die nächste Gleichung lösbar zu machen. Es kann natürlich nicht von jeder Lösung von $H = H_0$, also insbesondere auch nicht von der ausgewählten p^0, q^0 erwartet werden, daß sie den Grenzfall $\lambda = 0$ der Lösung p, q des Problems (22), Kap. 2, liefert. Die Funktion S_0 soll dazu dienen, aus p^0, q^0 diejenige Lösung des entarteten Problems herzustellen, welche diese verlangte Eigenschaft besitzt.

Die Gleichung (27) kann umgeschrieben werden in

$$S_1 H_0 - H_0 S_1 + H_1 = S_0^{-1} W_1 S_0. \tag{30}$$

Um sie lösbar zu machen, muß S_0 so bestimmt werden, daß

$$\overline{H}_1 = S_0^{-1} W_1 S_0 \tag{31}$$

mit einer Diagonalmatrix W_1 wird. Für die gleichzeitige Befriedigung dieser Gleichung und der durch (26), Kap. 2, gestellten Forderungen kann hier natürlich ebensowenig eine allgemeine Anweisung gegeben werden, wie für die Bestimmung der säkulären Störungen in der klassischen Theorie. Später werden wir aber mit einer neuen, algebraischen Methode zu einer einfachen Behandlung einer großen Klasse von Entartungen gelangen (Kap. 3).

Ist (31), Kap. 2, erfüllt, so kann (30), Kap. 2, wie in Kap. 1 gelöst werden. Willkürlich bleiben dabei diejenigen Glieder $S_1(nm)$ von S_1, für die $\nu_0(nm)$ verschwindet, und diese Unbestimmtheit muß benutzt werden, um in der nächsten Näherungsgleichung, die zu

$$S_2 H_0 - H_0 S_2 + F_2 = S_0^{-1} W_2 S_0 \tag{32}$$

umgeschrieben werden kann, die zur Lösbarkeit notwendige Beziehung

$$\overline{F_2(H_0, H_1, H_2; S_1)} = S_0^{-1} W_2 S_0 \tag{31'}$$

mit einer Diagonalmatrix W_2 zu erfüllen. Die Fortsetzung des Verfahrens ist klar.

Die Schwierigkeit liegt darin, daß man in jeder Näherung Gleichungen zu befriedigen hat durch Matrizen, die schon größtenteils festgelegt sind, so daß nicht zu übersehen ist, ob diese Gleichungen wirklich lösbar sein werden. Es besteht jedoch bekanntlich eine ganz entsprechende Schwierigkeit in der klassischen Theorie. Beseitigt werden diese Schwierigkeiten wenigstens für die höheren Näherungen, wenn in irgend einer Näherung das System nichtentartet wird.

Seien z. B. in

$$q = q^0 + \lambda q^{(1)} + \cdots,$$
$$p = p^0 + \lambda p^{(1)} + \cdots$$

$p^{(1)}$, $q^{(1)}$ wirklich bestimmt worden, so daß also mit

$$Q = q_0 + \lambda q^{(1)}$$
$$P = p^0 + \lambda p^{(1)}$$

gilt:

$$H(PQ) = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 H_2' + \lambda^3 H_3' + \cdots,$$

und sei

$$\nu_0(nm) + \lambda \nu_1(nm) \neq 0 \text{ für } n \neq m.$$

Wenn wir $W_0 + \lambda W_1$ kurz mit H_0' bezeichnen und den Ansatz

$$p = S P S^{-1}$$
$$q = S Q S^{-1}$$

machen, so ist

$$S (H_0' + \lambda^2 H_2' + \lambda^3 H_3' + \cdots) S^{-1} = W$$

zu machen, was nach dem Verfahren von Kap. 1 durch

$$S = 1 + \lambda^2 S_2 + \lambda^3 S_3 + \cdots$$

erzielt werden kann. Die Verallgemeinerung dieser Betrachtungen für den Fall, daß erst mit der r-ten Näherung ein nicht entartetes System $W = W_0 + \lambda W_1 + \cdots + \lambda^r W_r$ erreicht wird, ergibt sich von selbst [1]).

Am Schluß scheint es uns noch wichtig, darauf hinzuweisen, daß die bekannten Konvergenzschwierigkeiten bei den Reihen der klassischen Störungstheorie, die in der Diskussion des Dreikörperproblems eine so große Rolle spielen, hier in der quantenmechanischen Störungstheorie nicht auftreten; vielmehr dürften hier die im Endlichen verlaufenden Bahnen im allgemeinen auch periodisch sein.

Kapitel 3. Zusammenhang mit der Theorie der Eigenwerte Hermitescher Formen.

§ 1. Allgemeine Methode. Im voranstehenden ist die Lösung der quantentheoretischen Grundgleichungen in möglichst engem Anschluß an die klassische Theorie entwickelt worden. Hinter diesem Formalismus der Störungstheorie verbirgt sich aber ein sehr einfacher, rein algebraischer Zusammenhang, und es lohnt sich wohl, diesen ans Licht zu ziehen. Denn abgesehen von der tieferen Einsicht in die mathematische Struktur der Theorie gewinnt man dabei auch den Vorteil, die von der Mathematik vorbereiteten Methoden und Ergebnisse verwerten zu können. So werden wir zu einer neuen Definition der Energiekonstanten („Terme“) gelangen, die auch im Falle aperiodischer Bewegungen, also kontinuierlich veränderlicher Indizes gültig bleibt. Hierdurch gewinnt man die Aussicht, Methoden zur direkten Energieberechnung ohne explizite Lösung des Bewegungsproblems zu finden, die der Sommerfeldschen Methode der komplexen Integration in der bisherigen Theorie entsprechen. Sodann werden wir die Störungen einer großen Klasse entarteter Systeme vollständig behandeln können, was mit den vorher erörterten Störungsmethoden noch nicht möglich war.

---

1) Die analogen Fälle der klassischen Mechanik sind von M. Born und W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74, 1, 1924, diskutiert worden.

Ist ein Problem von f Freiheitsgraden durch die Energiefunktion $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ vorgelegt, so können wir zunächst irgend ein System von Matrizen $\boldsymbol{p}_k^0 \boldsymbol{q}_k^0$ derart wählen, daß jedenfalls die Vertauschungsregeln (3), Kap. 2, erfüllt sind; z. B. können die $\boldsymbol{p}_k, \boldsymbol{q}_k$ eines Systems ungekoppelter harmonischer Oszillatoren genommen werden.

Dann kann man, wie oben Kap. 2, § 1, erwähnt, die dynamische Aufgabe, d. h. die Bestimmung der $\boldsymbol{p}_k, \boldsymbol{q}_k$, auch so formulieren:

Es soll eine Transformation $(\boldsymbol{p}_k^0 \boldsymbol{q}_k^0) \rightarrow (\boldsymbol{p}_k \boldsymbol{q}_k)$ gefunden werden, welche die Gleichungen (3), Kap. 2, invariant läßt und zugleich die Energie in eine Diagonalmatrix verwandelt.

Man übersieht die Transformation von Matrizen am besten, wenn man sie als Koeffizientensysteme von linearen Transformationen bzw. bilinearen Formen auffaßt. Wir schicken daher einige bekannte Sätze der Algebra solcher Formen voraus.

Zu jeder Matrix $\boldsymbol{a} = (a(nm))$ gehört eine bilineare Form

$$A(xy) = \sum_{nm} a(nm)\, x_n y_m \tag{1}$$

zweier Reihen von Variablen $x_1, x_2, \ldots$ und $y_1, y_2, \ldots$ Ist die Matrix vom Hermiteschen Typus, d. h. ist die transponierte Matrix $\tilde{\boldsymbol{a}} = (a(mn))$ gleich der zur ursprünglichen konjugiert komplexen Matrix:

$$\tilde{\boldsymbol{a}} = \boldsymbol{a}^*, \quad a(mn) = a^*(nm), \tag{2}$$

so nimmt die Form A reelle Werte an, wenn man für die Variablen y_n die konjugiert komplexen Werte x_n setzt:

$$A(xx^*) = \sum_{nm} a(nm)\, x_n x_m^*. \tag{1a}$$

Es sei an die leicht zu beweisende Rechenregel erinnert:

$$(\widetilde{\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}}) = \tilde{\boldsymbol{b}}\tilde{\boldsymbol{a}}. \tag{3}$$

Wir unterwerfen nun die x_n einer linearen Transformation

$$x_n = \sum_l v(ln)\, y_l \tag{4}$$

mit der (komplexen) Matrix $\boldsymbol{v} = (v(ln))$.

Dann geht die Form A über in:

$$A(xx^*) = B(yy^*) = \sum_{nm} b(nm)\, y_n y_m^* \tag{5}$$

mit

$$b(nm) = \sum_{kl} v(nk)\, a(kl)\, v^*(ml).$$

oder in Matrizenschreibweise:

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{v}\,\boldsymbol{a}\,\tilde{\boldsymbol{v}}^*. \tag{6}$$

Man sagt, die Matrix $\boldsymbol{b}$ gehe durch die Transformation $\boldsymbol{v}$ aus $\boldsymbol{a}$ hervor.

Die Matrix $\boldsymbol{b}$ ist wieder vom Hermiteschen Typus, denn es gilt nach (3), Kap. 3,

$$\tilde{\boldsymbol{b}} = \boldsymbol{v}^*\,\tilde{\boldsymbol{a}}\,\tilde{\boldsymbol{v}} = \boldsymbol{v}^*\,\boldsymbol{a}^*\,\tilde{\boldsymbol{v}} = \boldsymbol{b}^*. \tag{7}$$

Wir nennen die Matrix $\boldsymbol{v}$ orthogonal, wenn die zugehörige Transformation die Hermitesche Einheitsform

$$E(x\,x^*) = \sum_n x_n\,x_n^*$$

invariant läßt; nach dem soeben gewonnenen Resultat ist das dann und nur dann der Fall, wenn

$$\boldsymbol{v}\,\tilde{\boldsymbol{v}}^* = \boldsymbol{1}, \quad \text{oder} \quad \tilde{\boldsymbol{v}}^* = \boldsymbol{v}^{-1}. \tag{8}$$

So sind z. B. die in I, § 2, erwähnten Permutationsmatrizen reelle orthogonale Matrizen.

Bei endlicher Variablenzahl ist es bekanntlich immer möglich, eine Form orthogonal auf eine Summe von Quadraten zu transformieren [Hauptachsen-Transformation] [1]):

$$A(x\,x^*) = \sum_n W_n\,y_n\,y_n^*. \tag{9}$$

Für die Matrizen bedeutet das: Es gibt eine Matrix, für die

$$\boldsymbol{v}\,\tilde{\boldsymbol{v}}^* = \boldsymbol{1} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{v}\,\boldsymbol{a}\,\tilde{\boldsymbol{v}}^* = \boldsymbol{v}\,\boldsymbol{a}\,\boldsymbol{v}^{-1} = \boldsymbol{W}, \tag{10}$$

wo $\boldsymbol{W} = (W_n\,\delta_{nm})$ eine Diagonalmatrix ist.

Bei unendlichen Matrizen gilt in allen bisher untersuchten Fällen ein analoger Satz; nur kann es vorkommen, daß rechter Hand der Index n außer einer Reihe diskreter Zahlen auch einen kontinuierlichen Wertebereich durchläuft, dem in (9) und in der Transformation (4) ein Integralbestandteil entspricht [2]).

Die Größen W_n heißen „Eigenwerte“, ihre Gesamtheit ist das „mathematische“ Spektrum der Form, bestehend aus „Punkt“- und

[1]) Wir nennen die Koeffizienten der transformierten Form W_n, weil sie in der Quantendynamik die Bedeutung der „Energie“ haben.

[2]) Die Theorie der quadratischen (bzw. Hermiteschen) Formen von unendlich vielen Variablen ist bisher hauptsächlich nur für eine besondere Klasse („beschränkte“ Formen) durchgeführt worden (D. Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen; E. Hellinger, Crelles Journ. **136**, 1, 1910). Hier handelt es sich aber gerade um nicht beschränkte Formen. Trotzdem dürfen wir wohl annehmen, daß die Sätze in der Hauptsache ebenso lauten.



„Strecken“-Spektrum. Dieses ist, wie wir sehen werden, mit dem „Termspektrum“ der Physik identisch, während das „Frequenzspektrum“ durch Differenzbildung daraus entsteht.

Diese Hauptachsen-Transformation liefert uns nun unmittelbar die Lösung unseres dynamischen Problems: es sollte eine solche Transformation $(p^0 q^0) \rightarrow (p q)$ gefunden werden, welche die Gleichungen (3), Kap. 2, invariant läßt und zugleich die Energie in eine Diagonalmatrix überführt.

Denn nach dem obigen Satze der Algebra gibt es eine orthogonale Matrix S, für die also

$$S \tilde{S}^* = 1, \quad \tilde{S}^* S = 1 \tag{11}$$

ist, von der Art, daß durch die Transformation

$$\left.\begin{aligned} p_k &= S p_k^0 \tilde{S}^* = S p_k^0 S^{-1}, \\ q_k &= S q_k^0 \tilde{S}^* = S q_k^0 S^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

1. der Hermitesche Charakter von p_k^0, q_k^0 auch für die p_k, q_k erhalten bleibt, 2. die Gleichungen (3), Kap. 2, invariant sind, 3. die Energie in eine Diagonalmatrix

$$H(p q) = S H(p^0 q^0) S^{-1} = W \tag{13}$$

übergeführt wird.

Wir wollen die Frage der Eindeutigkeit dieser Lösung diskutieren, vor allem, ob nicht durch eine andere orthogonale Transformation T andere Energiewerte erzeugt werden können. Angenommen, es wäre

$$T H(p^0 q^0) T^{-1} = W'$$

eine von W verschiedene Diagonalmatrix. Dann hätte man

$$T S^{-1} S H S^{-1} S T^{-1} = T S^{-1} W (T S^{-1})^{-1},$$

und unsere Frage bedeutet, ob es möglich ist, aus einer Diagonalmatrix W eine andere W' durch

$$W' = M W M^{-1}, \quad M \tilde{M}^* = 1 \tag{14}$$

zu bilden, derart, daß W' nicht durch Permutation der Diagonalglieder aus W zu erhalten ist.

Die Gleichung (14), Kap. 3, aber läßt sich schreiben

$$W' M - M W = 0,$$

und bedeutet daher

$$M(n m)(W'_n - W_m) = 0. \tag{14a}$$

Aus der Orthogonalität von M folgt für $m = n$ insbesondere

$$\sum_k |M(n k)|^2 = 1, \quad \sum_k |M(k n)|^2 = 1;$$

folglich können bei festem n weder alle $M(nk)$ noch alle $M(kn)$ verschwinden. Dann ergibt aber (14a), Kap. 3, daß es zu jedem n sicherlich ein m gibt, für das $W_n' = W_m$ ist, d. h. alle W_n' kommen unter den W_m vor. Und ebenso folgt auch das Umgekehrte.

Daher führen alle aus dem Ansatz (12), Kap. 3, (bei bestimmten $\boldsymbol{p}_k^0, \boldsymbol{q}_k^0$) ableitbaren Lösungen auf dieselben Werte für die Energien der stationären Zustände im Einklang mit der in Kap. 2 ausgesprochenen Vermutung, daß die vorkommenden Energien durch die dynamischen Grundgleichungen stets eindeutig bestimmt sind.

Entartete Systeme werden dadurch charakterisiert sein, daß mehrfache Eigenwerte vorkommen. Die Mehrfachheit des Eigenwertes W_n, d. h. die Anzahl der linear unabhängigen Lösungen $v(ln)$ der Gleichung (4), Kap. 3, wird das statistische Gewicht des betreffenden Zustandes angeben.

Die Wichtigkeit der Gleichung (9), Kap. 3, für unsere physikalische Theorie beruht darauf, daß es in der Algebra endlicher oder beschränkter unendlicher Formen verschiedene Methoden [1]) gibt, die Eigenwerte einer Form zu bestimmen, ohne die Transformation wirklich durchzuführen. Man kann hoffen, daß solche Methoden bei der späteren Behandlung bestimmter physikalischer Systeme gute Dienste leisten werden.

§ 2. Anwendung auf die Störungstheorie. Im folgenden wollen wir zeigen, daß die hier dargelegte algebraische Auffassung des dynamischen Problems nicht nur zu genau den Formeln führt, die früher Kap. 1, § 4, im Anschluß an die Störungstheorie der klassischen Mechanik abgeleitet worden sind, sondern daß sie bei der Behandlung entarteter Systeme der bisherigen Theorie noch erheblich überlegen ist.

Wir nehmen also wieder an, $\boldsymbol{H}$ habe die Form

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \lambda \boldsymbol{H}_1 + \lambda^2 \boldsymbol{H}_2 + \cdots,$$

wo das durch $\boldsymbol{H}_0$ bestimmte dynamische Problem die Lösung $\boldsymbol{p}_k^0, \boldsymbol{q}_k^0$ hat. Diese Größen nehmen wir als die Ausgangskoordinaten, aus denen durch eine orthogonale Transformation $\boldsymbol{S}$ die $\boldsymbol{p}_k, \boldsymbol{q}_k$ zu finden sind. Die vorausgesetzte Form von $\boldsymbol{H}$ bedeutet natürlich grundsätzlich keine Beschränkung der Allgemeinheit, insofern man ja von $\boldsymbol{H}$ stets einen Anteil $\boldsymbol{H}_0$ von beliebiger, gewünschter Form abtrennen kann; nur wird die

[1]) Bei endlichen Formen sind die Eigenwerte die Wurzeln einer algebraischen Gleichung. Hier und auch bei beschränkten unendlichen Matrizen kann man sie z. B. nach dem Verfahren von Graeffe und Bernoulli bestimmen; siehe etwa C. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, § 3, S. 14, 15. Berlin, Springer, 1924.



Konvergenz der Potenzreihe nach λ wesentlich von der geschickten Wahl von $\boldsymbol{H}_0$ abhängen.

Um die Hermitesche Form

$$\sum_{mn} H_{mn} x_m x_n^*$$

auf ihre Hauptachsen zu transformieren, kann man bekanntlich so verfahren:

Man suche die linearen Gleichungen

$$W x_k - \sum_l H(kl) x_l = 0 \tag{15}$$

zu lösen; das ist nur möglich für gewisse Werte des Parameters W, nämlich $W = W_n$, wo W_n wieder die Eigenwerte (Energiewerte) bedeuten. Wir nehmen zunächst an, daß keine Entartung vorliegt, also alle W_n verschieden sind. Dann gehört zu jedem W_n eine bis auf einen Faktor bestimmte Lösung $x_k = x_{kn}$; es gelten also die Identitäten

$$W_n x_{kn} - \sum_l H(kl) x_{ln} = 0,$$

$$W_m x_{km}^* - \sum_l H^*(kl) x_{lm}^* = 0.$$

Multipliziert man die erste mit x_{km}^*, die zweite mit x_{kn} und summiert über k, so folgt durch Subtraktion wegen des Hermiteschen Charakters von H:

$$(W_n - W_m) \sum_k x_{kn} x_{km}^* = 0.$$

Durch geeignete Wahl des Proportionalitätsfaktors kann man es ferner erreichen, daß

$$\sum_k x_{kn} x_{kn}^* = 1$$

ist. Folglich bilden die x_{kn} eine orthogonale Matrix

$$\boldsymbol{S} = (x_{kn}).$$

Diese ist es gerade, welche die gegebene Form auf eine Quadratsumme transformiert; denn setzt man

$$x_k = \sum_n x_{kn} y_n$$

in die Form ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \sum_{kl} H(kl) x_k x_l^* &= \sum_{kl} \sum_{mn} H(kl) x_{km} x_{ln}^* y_m y_n^* \\ &= \sum_{mn} \sum_l W_m x_{lm} x_{ln}^* y_m y_n^* \\ &= \sum_m W_m y_m y_m^*. \end{aligned}$$

Nach unserer Voraussetzung haben nun die Koeffizienten der Gleichungen (15), Kap. 3, die Form:

$$H(kl) = \delta_{kl} W_l^0 + \lambda H_1(kl) + \lambda^2 H_2(kl) + \cdots.$$

Daher suchen wir die Lösung von (15), Kap. 3, durch Entwicklungen der Form:

$$\left.\begin{aligned} W &= W^0 + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} + \cdots \\ x_k &= x_k^0 + \lambda x_k^{(1)} + \lambda^2 x_k^{(2)} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

zu gewinnen. Setzen wir das in (15), Kap. 3, ein, so bekommen wir die Näherungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad x_k^0 (W^0 - W_k^0) = 0, \\ &\text{b)}\quad x_k^{(1)} (W^0 - W_k^0) = -x_k^0 W^{(1)} + \sum_l H^{(1)}(kl)\, x_l^0, \\ &\text{c)}\quad x_k^{(2)} (W^0 - W_k^0) = -(x_k^{(1)} W^{(1)} + x_k^{(0)} W^{(2)}) \\ &\qquad\qquad + \sum_l \left(H^{(1)}(kl)\, x_l^{(1)} + H^{(2)}(kl)\, x_l^0\right). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Aus (17a), Kap. 3, folgt, daß W gleich einem der W_k werden muß; denn sonst würden alle x_k^0 verschwinden, und dann würde man aus den folgenden Näherungsgleichungen auch das Verschwinden von $x_k^{(1)}, x_k^{(2)} \ldots$ der Reihe nach erschließen können.

Nehmen wir nun das Ausgangssystem als nicht entartet, also alle W_k^0 als verschieden an, so lautet die Lösung von (17a), Kap. 3:

$$W = W_n^0; \quad x_{nn}^0 = y_n^0; \quad x_{kn}^0 = 0 \text{ für } k \neq n. \tag{18}$$

Dabei ist y_n^0 eine beliebige Zahl.

Setzen wir das in (17b), Kap. 3, ein, so hat man, je nachdem $k = n$ oder $k \neq n$ ist:

$$\begin{aligned} 0 &= y_n^0 (-W^{(1)} + H^{(1)}(nn)), \\ x_k^{(1)} (W_n^0 - W_k^0) &= H^{(1)}(kn)\, y_n^0, \quad k \neq n. \end{aligned}$$

Die Lösung lautet also:

$$W^{(1)} = H^{(1)}(nn); \quad x_{nn}^{(1)} = y_n^{(1)}; \quad x_{kn}^{(1)} = -\frac{H^{(1)}(kn)}{h\nu_0(kn)} y_n^0 \text{ für } k \neq n, \tag{19}$$

wo $y_n^{(1)}$ wiederum eine beliebige Zahl ist.

Nunmehr folgt ebenso aus (17c), Kap. 3:

$$\left.\begin{aligned} W^{(2)} &= H^{(2)}(nn) - \frac{1}{h} \sum_l{}' \frac{H^{(1)}(nl)\, H^{(1)}(ln)}{\nu_0(ln)}, \\ x_{nn}^{(2)} &= y_n^{(2)} \\ x_{kn}^{(2)} &= \left(\frac{1}{h^2} \sum_l{}' \frac{H^{(1)}(kl)\, H^{(1)}(ln)}{\nu_0(kn)\, \nu_0(ln)} - \frac{H^{(1)}(nn)\, H^{(1)}(kn)}{h^2 \nu_0(kn)^2} \right. \\ &\qquad \left. - \frac{H^{(2)}(kn)}{h\nu_0(kn)}\right) y_n^0 - \frac{H^{(1)}(kn)}{h\nu_0(kn)} y_n^{(1)}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Ebenso leicht gewinnt man die Lösung der dritten Näherung; wir geben nur den Energiewert an:

$$W^{(3)} = H^{(3)}(nn) - \frac{1}{h} \sum_l{}' \frac{H^{(1)}(nl)\,H^{(2)}(ln) + H^{(2)}(nl)\,H^{(1)}(ln)}{\nu_0(ln)}$$

$$+ \frac{1}{h^2}\left(\sum_{kl}{}' \frac{H^{(1)}(nl)\,H^{(1)}(lk)\,H^{(1)}(kn)}{\nu_0(ln)\,\nu_0(kn)} - H^{(1)}(nn) \sum_l{}' \frac{H^{(1)}(nl)\,H^{(1)}(ln)}{\nu_0(ln)^2}\right).$$

Die vorläufig willkürlichen Größen $y_n^{(0)}, y_n^{(1)}, \ldots$ dienen dazu, die Lösung zu normieren (orthogonal ist sie von selbst); die Bedingung

$$\sum_k x_{kn} x_{kn}^* = 1$$

liefert für

$$x_{kn} = x_{kn}^0 + \lambda x_{kn}^{(1)} + \lambda^2 x_{kn}^{(2)} + \cdots$$

die Gleichungen:

$$\sum_k x_{kn}^0 x_{kn}^{*0} = 1$$

$$\sum_k \left(x_{kn}^0 x_{kn}^{*(1)} + x_{kn}^{(1)} x_{kn}^{*0}\right) = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Setzt man hier die eben gefundene Lösung ein, so folgt der Reihe nach

$$|y_n^0|^2 = 1$$

$$y_n^0 y_n^{*(1)} + y_n^{*0} y_n^{(1)} = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Setzen wir nun

$$y_n^{(p)} = a_n^{(p)} e^{i\varphi_n(p)}, \tag{21}$$

so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} a_n^0 &= 1 \\ 2\,a_n^{(1)} \cos\left(\varphi_n^0 - \varphi_n^{(1)}\right) &= 0 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ 2\,a_n^{(r)} \cos\left(\varphi_n^0 - \varphi_n^{(r)}\right) &= F^{(r)}\left(a^{(r-1)}, \varphi^{(r-1)}, \ldots\right). \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Man kann also die Phasenkonstanten $\varphi_n^0, \varphi_n^{(1)}, \ldots$ beliebig wählen; dann sind die $a_n^0, a_n^{(1)}, \ldots$ sukzessive berechenbar und eindeutig bestimmt. Das steht in Übereinstimmung mit unserem früher (§ 3) gefundenen Resultat, daß die Phasen der Diagonalglieder von $\boldsymbol{S}$ unbestimmt bleiben.

Setzt man die gefundenen Werte $a_n^0 = 1, \ldots$ in (21) Kap. 3 und dies in (18), (19), (20), Kap. 3, ein, so sieht man, daß das früher durchgeführte „Störungsverfahren" gerade die Lösung geliefert hat, bei der die Phasen $\varphi_n^{(p)}$ verschwinden, also die Diagonalglieder von $\boldsymbol{S}$ reell sind.

Wir betrachten nun den Fall, daß das Ausgangssystem entartet ist, und zwar sei W_n^0 ein r-facher Eigenwert; das bedeutet, die Gleichung (17a), Kap. 3, hat die Lösung

$$\left.\begin{array}{c} W = W_n;\ \overset{0}{x}_{nn} = \overset{0}{y}_{1,n},\ \overset{0}{x}_{n,n+1} = y_{2,n} \cdots \\ \overset{0}{x}_{n,n+r-1} = \overset{0}{y}_{r,n}, \\ \overset{0}{x}_{kn} = 0 \text{ für } k \neq n, n+1, \ldots, n+r-1. \end{array}\right\} \tag{23}$$

Dann verschwindet die linke Seite von (17b), Kap. 3, für

$$k = n, n+1, \ldots, n+r-1;$$

das liefert (r) Gleichungen:

$$W^{(1)} \overset{0}{y}_{kn} - \sum_{l=r}^{r} H^{(1)}(n+k, n+l)\, \overset{0}{y}_{ln} = 0;\ k = 1, 2, \ldots, r, \tag{24}$$

deren Koeffizientenschema wieder vom Hermiteschen Typus ist.

Setzt man die Determinante gleich Null, so erhält man eine Säkulargleichung vom r-ten Grade für $W^{(1)}$:

$$\text{Det.}\ \left(W^{(1)}\delta_{kl} - H^{(1)}(n+k, n+l)\right) = 0, \tag{25}$$

deren Wurzeln sicherlich reell sind. Zu jeder Wurzel gehören eine oder mehrere unabhängige Lösungen der Gleichungen (24), Kap. 3.

Wählt man eine solche Lösung aus, so kann man für diese das Näherungsverfahren fortsetzen; doch soll das hier nicht weiter ausgeführt werden.

Es genügt uns, eingesehen zu haben, daß man mit unserer algebraischen Methode alle Entartungen von endlicher Vielfachheit beherrscht, d. h. sie auf die Lösung von algebraischen Gleichungen zurückführen kann. Wenn z. B. jeder Eigenwert zweifach ist, also zu jedem eine verschwindende Frequenz $\nu_0(nm)$ gehört, so führt das Störungsproblem auf eine quadratische Gleichung

$$\begin{vmatrix} W^{(1)} - H^{(1)}(n, n) & -H^{(1)}(n, n+1) \\ -H^{(1)}(n+1, n) & W^{(1)} - H^{(1)}(n+1, n+1) \end{vmatrix} = 0.$$

Dieser Fall liegt vor, wenn zwei ursprünglich gleiche, nicht entartete Systeme (wobei alle Frequenzen eines einzelnen Systems verschieden sein sollen) durch irgendwelche Kräfte gekoppelt werden.

Eine interessante Bedeutung hat ferner die Orthogonalitätsrelation

$$\sum_k \overset{0}{x}_{kn} \overset{*0}{x}_{kn} = 1$$

bei entarteten Systemen. Wegen (23) geht diese Relation über in

$$\sum_{l=1}^{r} \overset{0}{y}_{ln} \overset{*0}{y}_{ln} = 1.$$

Hieraus folgt, wenn m irgend eine Zahl der Reihe $n, n+1, \ldots n+r-1$, und k irgend eine Zahl außerhalb dieser Reihe bedeutet, daß die Summen

$$\sum_{m=n}^{n+r-1} p^0(mk)p^{*0}(mk),$$

$$\sum_{m=n}^{n+r-1} q^0(mk)q^{*0}(mk)$$

auch bei Entartung eindeutig bestimmt sind, d. h. daß diese Summen gegen die Transformationen, die nach (19), Kap. 2, bei Entartung aus gewissen Lösungen $\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}$ neue, davon wesentlich verschiedene Lösungen $\boldsymbol{p}'\boldsymbol{q}'$ hervorgehen lassen, invariant sind. Dieses Ergebnis gibt eine mathematische Darstellung der sogenannten spektroskopischen Stabilität, die in den neueren Theorien über die Feinstrukturintensitäten (vgl. Kap. 4) eine wichtige Rolle gespielt hat.

§ 3. Kontinuierliche Spektra. Das gleichzeitige Auftreten von kontinuierlichen Spektra und Linienspektra als Lösungen derselben Bewegungsgleichungen und derselben Vertauschungsrelationen schien uns ein besonders wesentlicher Zug der neuen Theorie. Trotz dieses engen Zusammenhangs beider Arten von Spektra bestehen aber zwischen den kontinuierlichen und den diskreten Spektra mathematisch wie physikalisch charakteristische Unterschiede, entsprechend dem Unterschied zwischen Fourierreihe und Fourierintegral in der klassischen Theorie; es erscheint uns deshalb notwendig, auch die Behandlung der kontinuierlichen Spektra hier in groben Umrissen darzustellen. Die mathematische Theorie der bei unendlichen quadratischen Formen auftretenden Streckenspektra ist im Anschluß an die grundlegenden Untersuchungen von Hilbert ausführlich entwickelt worden von Hellinger (l. c.) für den Fall beschränkter quadratischer Formen. Wenn wir uns hier erlauben, die Ergebnisse Hellingers auf die bei uns auftretenden unbeschränkten Formen zu übertragen, so scheint uns dies deshalb berechtigt, weil die Methoden Hellingers offenbar vollständig dem physikalischen Sinne des gestellten Problems entsprechen.

Betrachten wir zunächst kurz das klassische Analogon unseres Problems, die aperiodische Bewegung und ihr Fourierintegral. Während in einer Fourierreihe zu einer Schwingung $e^{2\pi i \nu t}$ stets eine gewisse Amplitude $a(\nu)$ gehört, tritt beim Fourierintegral an Stelle von $a(\nu)$ eine Größe der Form $\varphi(\nu)\,d\nu$, wo man $\varphi(\nu)$ gewissermaßen als Amplitudendichte pro Frequenzintervall $d\nu$ bezeichnen kann. In ähnlicher Weise

kann man, was physikalisch unmittelbar einleuchtet, alle Größen, wie Intensität, Polarisation usw., stets nur auf einen Frequenzbereich $d\nu$ zwischen ν und $\nu + d\nu$ beziehen, nicht aber auf eine bestimmte Frequenz selbst. Ganz ähnliche Verhältnisse werden wir auch in der Quantenmechanik zu erwarten haben. An Stelle der Größen $q(kl)$ werden Größen der Form $q(k, W)\,dW$ bzw. $q(W, W')\,dW\,dW'$ treten, je nachdem der eine der beiden Indizes oder beide im kontinuierlichen Gebiet liegen. Ja, an Stelle der Energie W selbst wird eine „Gesamtenergie" pro Intervall dW treten müssen, da ja im kontinuierlichen Gebiet die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom eine ganz bestimmte Energie W hat, Null ist. Um über diese Fragen Klarheit zu schaffen, werden wir im folgenden die mathematische Theorie nach Hellinger kurz skizzieren.

Bei unendlichen quadratischen Formen kann der Fall eintreten, daß die Form

$$\sum_{mn} H(mn)\, x_m x_n^*$$

nicht durch eine orthogonale Substitution in die Gestalt $\sum_n W_n y_n y_n^*$ übergeführt werden kann. Dann dürfen wir in Analogie zu den Ergebnissen bei beschränkten Formen annehmen, daß es eine Darstellung mit kontinuierlichem Spektrum

$$\sum_{mn} H(mn)\, x_m x_n^* = \sum_n W_n y_n y_n^* + \int W(\varphi)\, y(\varphi) y^*(\varphi)\, d\varphi \tag{26}$$

gibt, bei der die ursprünglichen Variablen durch eine „orthogonale Transformation" mit neuen Variablen $y(n)$, $y(\varphi)$ zusammenhängen; nur muß man genauer auseinandersetzen, was man hier unter einer orthogonalen Transformation versteht.

Betrachten wir wieder die linearen Gleichungen (15), Kap. 3,

$$W x_k - \sum_l H(kl)\, x_l = 0, \tag{27}$$

so wird der betrachtete Fall eines Integralbestandteils in (26), Kap. 3, dann eintreten, wenn es nicht nur diskrete Werte W_n gibt, für die diese Gleichungen lösbar sind, sondern auch ein Kontinuum solcher Werte, eine oder mehrere „Strecken" der W-Achse (Streckenspektrum). Für irgend einen Punkt W dieses Kontinuums existiert eine Lösung $x_l(W)$ (oder mehrere, was wir der Einfachheit halber ausschließen wollen); für zwei solche W-Werte, W' und W'', gelten also die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} W' x_k(W') - \sum_l H(kl)\, x_l(W') &= 0, \\ W'' x_k^*(W'') - \sum_l H^*(kl)\, x_l^*(W'') &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

aus denen man, wie oben, schließt

$$(W' - W'') \sum_k x_k(W') x_k(W'') = 0. \tag{29}$$

Versucht man zu diesen Orthogonalitätsrelationen die Normierungsbedingung

$$\sum_k |x_k(W)|^2 = 1$$

hinzuzufügen, so sieht man, daß die Funktion der zwei Veränderlichen

$$\sum_k x_k(W') x_k(W'')$$

unstetig in einem schlimmen Sinne wäre, wenn sie überhaupt existierte. Tatsächlich konvergiert die betrachtete Summe nicht, stellt also auch keine Funktion dar.

Daher ist eine andere Art der Normierung notwendig. Nach Hellinger setzt man

$$\sum_k \left| \int x_k(W)\, dW \right|^2 = \varphi(W). \tag{30}$$

Die Reihe auf der linken Seite ist im allgemeinen konvergent und stellt eine monotone Funktion $\varphi(W)$ dar, die mit gewissen Einschränkungen willkürlich gewählt werden kann, da ja die $x_k(W)$ nur bis auf einen von k unabhängigen Faktor bestimmt sind. Auf die physikalische Bedeutung dieser Funktion $\varphi(W)$, durch welche die Lösungen $x_k(W)$ festgelegt werden, werden wir später eingehen. Hellinger nennt $\varphi(W)$ die „Basisfunktion“ und zeigt, daß sich die Orthogonalitätsbedingungen in folgende Form bringen lassen: Es seien Δ_1 und Δ_2 irgend zwei Intervalle des Streckenspektrums und Δ_{12} das ihnen gemeinsame Teilstück (das auch fehlen kann); dann gilt:

$$\left.\begin{aligned} \sum_k \int_{\Delta_1} x_k(W')\, dW' \int_{\Delta_2} x_k(W'')\, dW'' &= \int_{\Delta_{12}} d\varphi(W) \\ &= \varphi(W^{(2)}) - \varphi(W^{(1)}), \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

wo $W^{(1)}, W^{(2)}$ die Endpunkte von Δ_{12} sind. Rechts steht also Null, wenn die Strecken Δ_1, Δ_2 sich nicht überdecken.

Denkt man sich die Intervalle $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_{12}$ sehr klein, so kann man symbolisch schreiben

$$\sum_k x_k(W')\, dW' . x_k(W'')\, dW'' \stackrel{*}{=} d\varphi(W). \tag{32}$$

Diese Beziehung legt den Gedanken nahe, allgemein mit den Größen $x_k(W)\, dW$ als „Differentiallösungen“ von (27), Kap. 3, zu operieren, wobei man nur zu beachten hat, daß die betreffenden Gleichungen stets

im Sinne von (31), Kap. 3, zu interpretieren sind; diese Differentiallösungen sind dann in gewöhnlicher Weise orthogonal, aber nicht auf 1, sondern auf das Differential der Basisfunktion $\varphi(W)$ normiert.

Die Gesamtheit der diskreten Werte x_{kn} und der in einem Index diskret, im anderen kontinuierlich verteilten $x_k(W)$ bildet die Elemente der „orthogonalen“ Matrix:

$$S = (x_{kn}, x_k(W)\,dW),$$

die man schematisch so darstellen kann:

$$S = \begin{pmatrix} & k \longrightarrow & \\ n\downarrow & \cdots\cdots\cdots & \\ W\downarrow & \Big|\;\Big|\;\Big|\;\Big|\;\Big|\;\Big|\;\Big|\;\Big| & \end{pmatrix} \tag{33}$$

Die Orthogonalitäts- und Normalisierungsgleichungen für die ganze Matrix zerfallen in vier verschiedene Typen:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_k x_{km} x^*_{kn} = \delta_{mn}; \\ &\sum_k x_{kn} x^*_k(W)\,dW = 0; \qquad \sum_k x_k(W)\,dW . x^*_{kn} = 0; \\ &\sum_k x_k(W')\,dW'\, x^*_k(W'')\,dW'' = d\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Man kann aber auch die Orthogonalitätsrelationen für die Kolonnen anschreiben; diese lauten:

$$\begin{aligned} &\sum_n x_{kn} x^*_{ln} + \int \frac{x_k(W)\,dW . x^*_l(W)\,dW}{d\varphi} \\ &\quad = \sum_n x_{kn} x^*_{ln} + \int \frac{dW}{\varphi'} x_k(W)\, x^*_l(W) = \delta_{kl}, \end{aligned} \tag{35}$$

wo $\varphi' = \frac{d\varphi}{dW}$ gesetzt ist.

Mit Hilfe dieser Matrix hat man die Variablen x_n in neue y_n, $y(\varphi)\,d\varphi$ zu transformieren; man setze:

$$\left.\begin{aligned} y_n &= \sum_k x_{kn} \cdot x_k \\ y(\varphi)\,d\varphi &= \sum_k x_k(W)\,dW . x_k. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Dann ergibt eine einfache Rechnung:

$$\sum_n W_n y_n y_n^* + \int W(\varphi)\, y(\varphi) y^*(\varphi)\, d\varphi = \sum_{kl} H(kl)\, x_k x_l^*. \quad (37)$$

Damit ist die Hauptachsentransformation ausgeführt.

Untersuchen wir nun weiter, welche Darstellung der Koordinaten- und Impulsmatrizen man mit Hilfe dieser orthogonalen Transformation erhält, d. h. was die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{p} &= \boldsymbol{S} \boldsymbol{p}_0 \boldsymbol{S}^{-1} \\ \boldsymbol{q} &= \boldsymbol{S} \boldsymbol{q}_0 \boldsymbol{S}^{-1} \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

oder allgemein

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{p}\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{S} \boldsymbol{f}(\boldsymbol{p}_0 \boldsymbol{q}_0) \boldsymbol{S}^{-1} \quad (39)$$

hier bedeuten. Wir finden z. B. für $\boldsymbol{p}$ vier Typen von Elementen:

$$\left.\begin{aligned} p(mn) &= \sum_{kl} x_{km}^* p^0(kl)\, x_{ln} \\ p(m, W)\, dW &= \sum_{kl} x_{km}^* p^0(kl)\, x_l(W)\, dW, \\ p(W, n)\, dW &= \sum_{kl} x_k^*(W)\, dW . p^0(kl)\, x_{ln}, \\ p(W', W'')\, dW' dW'' &= \sum_{kl} x_k^*(W')\, dW'\, p^0(kl)\, x_l(W'')\, dW''. \end{aligned}\right\} \quad (40)$$

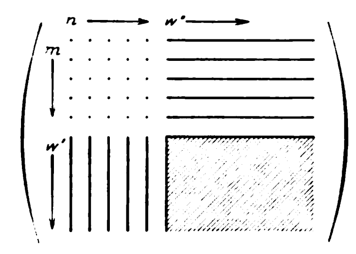
In ähnlicher Weise werden allgemein entsprechend unserer früher ausgesprochenen Erwartung an Stelle der Amplituden $p(mn)$ im Falle eines kontinuierlich veränderlichen Index „Amplitudendichten“ $p(m W)\, dW$ treten, die sich auf ein Intervall dW beziehen. Dabei ist es aber nicht notwendig, als den kontinuierlich veränderlichen Index eben die Energie zu nehmen. Man könnte statt der Energie z. B. die Größe $\varphi(W)$ einführen. An Stelle von $p(m W)\, dW$ würde dann $p(m\varphi)\, \frac{dW}{d\varphi}\, d\varphi$ treten. Schließlich wird die Energie W_n im kontinuierlichen Falle ersetzt durch die Größe $W(\varphi)\, d\varphi$. An Stelle der Energie des einzelnen Atoms tritt also eine Art Gesamtenergie pro Intervall dW. Daher bedeutet $d\varphi$ im wesentlichen die Anzahl der Atome, deren Energie zwischen W und $W + dW$ liegt oder die a priori-Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Energie des Atoms zwischen W und $W + dW$ liegt. Hier erkennen wir den Unterschied zwischen den Fällen der diskreten stationären Zustände einerseits und der kontinuierlichen Zustandsmannigfaltigkeiten andererseits am deutlichsten und wir sehen einen einfachen Zusammenhang des Problems der statistischen Gewichte mit der Frage nach der Normierung der Lösung von (27), Kap. 3. Im Falle diskreter Zustände machen wir bei nicht mehrfachen Eigenwerten den einfachen physikalischen Ansatz,

daß jeder Zustand das statistische Gewicht 1 haben soll. Dem entspricht es, daß wir eine Normierung der x_{kn} auf Grund der Forderung

$$\sum_k x_{kn} x_{kn}^* = 1$$

durchführten. Im Falle kontinuierlicher Zustandsmannigfaltigkeiten war eine so einfache Festlegung der a priori-Wahrscheinlichkeiten nicht möglich, zu ihrer Bestimmung und damit auch zur Bestimmung der Funktion φ sind eingehendere Untersuchungen des betreffenden Problems notwendig. Daher dürfte sich auch der Zusammenhang der Übergangswahrscheinlichkeiten mit den Amplituden im Falle kontinuierlicher Spektra etwas verwickelter gestalten, als bei den Linienspektra.

Die durch (40), Kap. 3, und entsprechende Formen dargestellten Matrizen von p, q oder $f(p, q)$ lassen sich allgemein durch nebenstehendes Schema anschaulich machen: Die physikalische Bedeutung dieses Schemas leuchtet ein.



Es gibt vier Arten von „Übergängen", die etwa ein einfaches Analogon bilden zu den in der bisherigen Theorie des Wasserstoffatoms postulierten „Übergängen": 1. von Ellipse zu Ellipse, 2. von Ellipse zu Hyperbel, 3. von Hyperbel zu Ellipse, 4. von Hyperbel zu Hyperbel.

Gegen die Formeln (38) und (40), Kap. 3, kann noch eingewendet werden, daß die unendlichen Summen der rechten Seite sicher in manchen Fällen nicht konvergieren, also auch keine Funktion darstellen, da ja auch in der klassischen Theorie eine Darstellung einer Funktion $f(p, q)$ durch Fourierintegrale manchmal nicht möglich ist, z. B. dann nicht, wenn die betreffenden Funktionen f für große Zeiten linear mit der Zeit anwachsen (was im allgemeinen für die Koordinate der Fall sein wird). Auf diesen Einwand kann man aber erwidern, daß die beobachtbaren Wirkungen des Atoms (wie die Strahlung, die Kraft auf ein anderes Atom usw.) im allgemeinen nicht zu dieser Art von Funktionen gehören, daß also die ihnen entsprechenden Summen vom Typus der Formeln (40), Kap. 3, konvergieren dürften.

Kapitel 4. Physikalische Anwendungen der Theorie.

§ 1. Sätze über Impuls und Drehimpuls; Intensitätsformeln und Auswahlregeln. Als Anwendung der allgemeinen Theorie, wie sie im vorangehenden begründet wurde, sollen nun die bekannten Tatsachen bezüglich der „Quantelung" des Drehimpulses und einige damit zusammenhängende Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden.

Wir werden dabei zugleich einige charakteristische Beispiele für die Integration der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen kennenlernen. Die früher besprochenen Störungsmethoden können natürlich erst dann erfolgreich angewandt werden, wenn eine Reihe besonders einfacher Beispiele, welche als ungestörte Systeme H_0 gewählt werden können, auf andere Weise integriert worden sind. Die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen, wie sie aus der Komponentenzerlegung der Matrizengleichungen entspringen, bieten nun die besondere Schwierigkeit, daß — abgesehen vom Beispiel des harmonischen Oszillators — in jeder einzelnen Gleichung bereits unendlich viele Unbekannte auftreten. Ein im folgenden mehrfach gebrauchtes und wie es scheint, sehr häufig anwendbares Verfahren, diese Schwierigkeit zu überwinden, besteht im folgenden. Man sucht zunächst in Analogie zur klassischen Theorie Integrale der Bewegungsgleichungen, also Funktionen $A(p, q)$, welche auf Grund der Bewegungsgleichungen und der Vertauschungsregeln zeitlich konstant sind und daher bei nichtentarteten periodischen Systemen Diagonalmatrizen werden. Ist nun $\varphi(p, q)$ irgend eine Funktion, so kann die Differenz

$$\varphi A - A \varphi = \psi$$

vermittelst der Vertauschungsregeln berechnet werden; wenn A eine Diagonalmatrix ist, ergibt sich ein System von Gleichungen, die nur je endlich viele Unbekannte, nämlich je eine einzige Komponente der Matrizen φ und ψ (und je zwei Diagonalglieder von A) enthalten.

Ist in kartesischen Koordinaten $H = H'(p) + H''(q)$ — worin also auch die relativistische Mechanik enthalten ist —, so ist sofort zu sehen, daß die Komponenten des Drehimpulses $\mathfrak{M}$:

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \sum_{k=1}^{f/3} (p_{ky} q_{kz} - q_{ky} p_{kz}), \\ M_y &= \sum_{k=1}^{f/3} (p_{kz} q_{kx} - q_{kz} p_{kx}), \\ M_z &= \sum_{k=1}^{f/3} (p_{kx} q_{ky} - q_{kx} p_{ky}) \end{aligned} \right\} \tag{1}$$

unter den gleichen allgemeinen Bedingungen konstant werden, wie in der klassischen Theorie. Denn es ergibt sich für die zeitliche Ableitung etwa von M_z eine Summe

$$\dot{M}_z = \varphi(q) + \psi(p),$$

und wegen der Vertauschbarkeit aller p untereinander und aller q untereinander verschwinden φ, ψ, unter denselben Bedingungen wie klassisch.

Die gleiche Bemerkung ist anzuwenden auf den Translationsimpuls

$$\mathfrak{p} = \sum_{k=1}^{f/3} \mathfrak{p}_k; \quad \text{d. h.} \quad p_x = \sum_{k=1}^{f/3} p_{kx}, \ldots, \tag{2}$$

der ebenfalls konstant wird. Also gilt auch der Schwerpunktsatz, wie in der klassischen Theorie.

Wir merken hier sogleich eine später zu benutzende Formel an, die aus den Vertauschungsrelationen (3), Kap. 2, abzuleiten ist. Es wird:

$$\begin{aligned} M_x M_y - M_y M_x &= \sum_{kl} \{(p_{ky} q_{kz} - q_{ky} p_{kz})(p_{lz} q_{lx} - q_{lz} p_{lx}) \\ &\qquad - (p_{kz} q_{kx} - q_{kz} p_{kx})(p_{ly} q_{lz} - q_{ly} p_{lz})\}, \\ &= \sum_{kl} \{p_{ky} q_{lx} (q_{kz} p_{lz} - p_{lz} q_{kz}) \\ &\qquad + q_{ky} p_{lx} (p_{kz} q_{lz} - q_{lz} p_{kz}), \\ &= \frac{h}{2\pi i} \sum_k (p_{kx} q_{ky} - q_{kx} p_{ky}), \end{aligned}$$

also

$$M_x M_y - M_y M_x = \varepsilon M_z, \quad \left(\varepsilon = \frac{h}{2\pi i}\right). \tag{3}$$

Man sieht übrigens aus dieser Formel unmittelbar, daß der Flächensatz wie in der klassischen Theorie stets für höchstens eine oder für alle drei Achsen gilt.

Für das Folgende wollen wir annehmen, daß das uns vorliegende Problem bei Behandlung nach den im vorigen Kapitel entwickelten Methoden zu diskreten Energiewerten (Punktspektrum) führt. Ist dann $\dot{M}_z = 0$ bei einem nichtentarteten System — dies wird z. B. der Fall sein, wenn Kräfte mit Symmetrie um die z-Achse auf das Atom wirken —, so muß M_z eine Diagonalmatrix werden; die einzelnen Diagonalglieder sind als Drehmomente des Atoms um die z-Achse für die einzelnen Zustände des Atoms anzusehen. Zur Untersuchung der Elektronenbewegungen in diesem Falle beachten wir zunächst, daß aus (1), Kap. 4,

$$q_{lz} M_z - M_z q_{lz} = 0 \tag{4}$$

folgt, was wegen $M_z(nm) = \delta_{nm} M_{zn}$ bedeutet:

$$q_{lz}(nm)(M_{zn} - M_{zm}) = 0. \tag{5}$$

Man sieht: Bei einem Quantensprung, bei dem sich das Drehmoment M_z ändert, liegt die „Schwingungsebene“ der erzeugten „Kugelwelle“ senkrecht zur z-Achse. Weiter wird

$$\left.\begin{aligned} q_{lx} M_z - M_z q_{lx} &= -\varepsilon q_{ly}, \\ q_{ly} M_z - M_z q_{ly} &= \varepsilon q_{lx}, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

also

$$\left.\begin{aligned} q_{lx}(nm)(M_{zn} - M_{zm}) &= -\varepsilon q_{ly}(nm), \\ q_{ly}(nm)(M_{zn} - M_{zm}) &= \varepsilon q_{lz}(nm). \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Bei Sprüngen ohne Änderung von M_z ist das ausgestrahlte Licht parallel der z-Achse linear polarisiert. Aus (7), Kap. 4, folgt weiter

$$\left\{(M_{zn} - M_{zm})^2 - \frac{h^2}{4\pi^2}\right\} q_{l\eta}(nm) = 0; \quad \eta = x, y. \tag{8}$$

Man schließt endlich: Bei jedem Quantensprung ändert sich M_{zn} um 0 oder um $\pm \frac{h}{2\pi}\cdot$ Das im letzteren Falle ausgestrahlte Licht ist nach (7), Kap. 4, zirkular polarisiert. Nach dem obigen Ergebnis betreffs der möglichen Änderungen von M_z kann M_{zn} dargestellt werden in der Form

$$M_{zn} = \frac{h}{2\pi}(n_1 + C), \quad n_1 = \cdots -2, -1, 0, 1, 2 \cdots \tag{9}$$

Gäbe es Zustände, deren Drehmoment nicht in diese Reihe paßt, so könnten zwischen diesen und den in (9), Kap. 4, gegebenen keine Übergänge und keinerlei Wechselwirkung eintreten. Man kann (9), Kap. 4, zum Anlaß nehmen, um eine Spaltung von n in zwei Komponenten durchzuführen, von denen die eine die in (9), Kap. 4, eingeführte Zahl n_1 ist, während die andere n_2 die verschiedenen n mit gleichem n_1 abzählt. Unsere Matrizen werden dann vierdimensional, und die gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Elektronenbewegungen lassen sich so zusammenfassen:

$$q_{lz}(nm) = \delta_{n_1, m_1} q_{lz}(nm); \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} q_{lx}(nm) &= \delta_{1, |n_1 - m_1|}\, q_{lx}(nm), \\ q_{ly}(nm) &= \delta_{1, |n_1 - m_1|}\, q_{ly}(nm); \end{aligned}\right\} \tag{10'}$$

$$q_{lx}(n_1, n_2;\ n_1 \pm 1, m_2) \mp i\, q_{ly}(n_1, n_2;\ n_1 \pm 1, m_2) = 0. \tag{10''}$$

Aus (4), Kap. 4, und (6), Kap. 4, folgt ferner, wenn $\mathbf{q}_l^2 = \mathbf{q}_l^2 = \mathbf{q}_{lx}^2 + \mathbf{q}_{ly}^2 + \mathbf{q}_{lz}^2$ gesetzt wird:

$$\mathbf{q}_l^2 \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z \mathbf{q}_l^2 = 0. \tag{11}$$

Diese Beziehung bedeutet, daß $\mathbf{q}_l^2$ in bezug auf die „Quantenzahl" n_1 eine Diagonalmatrix ist.

Die Relationen (4) bis (7), Kap. 4, und (10), (11), Kap. 4, sind auch dann richtig, wenn wir für $\mathbf{q}_{lx}, \mathbf{q}_{ly}, \mathbf{q}_{lz}$ einsetzen:

$$\mathbf{p}_{lx}, \mathbf{p}_{ly}, \mathbf{p}_{lz} \quad \text{oder auch} \quad \mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y, \mathbf{M}_z.$$

Also gilt insbesondere

$$\left.\begin{aligned} &M_x(nm) = \delta_{1, |n_1 - m_1|} M_x(nm); \quad M_y(nm) = \delta_{1, |n_1 - m_1|} M_y(nm), \\ &M_x(n_1, n_2;\ n_1 \pm 1, m_2) \mp i\, M_y(n_1, n_2;\ n_1 \pm 1, m_2) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Ferner ist [vgl. Gleichung (1), Kap. 4] $\mathfrak{M}^2 = M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ in bezug auf n_1 eine Diagonalmatrix; denn es gilt

$$M^2 M_z - M_z M^2 = 0. \tag{13}$$

Für ein System, in welchem alle drei Flächensätze gelten, können die konstanten Komponenten von $\mathfrak{M}$ gewiß nicht sämtlich Diagonalmatrizen sein. Denn sonst wären auf jede dieser Komponenten die oben für M_z = Diagonalmatrix ausgeführten Betrachtungen anzuwenden, was zu Widersprüchen führen würde. Ein solches System ist also notwendig entartet.

Wir wollen nun ein System $H = H_0 + \lambda H_1 + \cdots$ von folgender Art betrachten: Für $\lambda = 0$ sollen alle drei Flächensätze gelten. Für $\lambda \neq 0$ soll das System nichtentartet sein; dabei soll die Konstanz von M_z bestehen bleiben. Die Energie H_0 hängt nicht von n_1 ab. Die Ergebnisse, die bei dieser Untersuchung für $\lambda \neq 0$ gewonnen werden, können zum Teil auch auf das entartete System H_0 übertragen werden, nämlich soweit, als sie unabhängig sind erstens von λ und zweitens von der ausgezeichneten Richtung z.

Die vorausgesetzte Entartung des Systems für $\lambda = 0$ wird dadurch ausgedrückt, daß $\dot{M}_x, \dot{M}_y, \frac{d}{dt}(M^2)$ keine Glieder mit der nullten Potenz von λ enthalten. Es wird also

$$\left.\begin{aligned} \nu_0(nm) M_\eta(nm) &= 0, \quad \eta = x, y; \\ \nu_0(nm) M^2(nm) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Da W_0 von der früher eingeführten Quantenzahl n_1 unabhängig ist, also $\nu_0(n_1, n_2; m_1, n_2) = 0$, während stets $\nu_0(n_1, n_2; m_1, m_2) \neq 0$ für $n_2 \neq m_2$ ist, so folgt aus (14), Kap. 4:

$$\left.\begin{aligned} M_\eta^0(nm) &= \delta_{n_2 m_2} M_\eta^0(nm), \\ M^{0^2}(nm) &= \delta_{n_2 m_2} M^{0^2}(nm). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Das Quadrat des Gesamtimpulses M^{0^2} ist wegen (13), (15), Kap. 4, eine Diagonalmatrix. Die Doppelsumme, welche ein Element der Matrix M_x^0, M_y^0 darstellt, zieht sich in eine einfache Summe zusammen:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{k_1 k_2} M_x^0(n_1 n_2;\, k_1 k_2)\, M_y^0(k_1 k_2;\, m_1 m_2) \\ &= \delta_{n_2 m_2} \sum_{k_1} M_x^0(n_1 n_2;\, k_1 n_2)\, M_x^0(k_1 n_2;\, m_1 n_2), \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

die wegen der endlichen Anzahl der bei festem n_2 möglichen n_1 (die Glieder von $M^{0^2} = M_x^{0^2} + M_y^{0^2} + M_z^{0^2} \geqq M_z^2$ hängen nicht von n_1 ab)

nur eine endliche Anzahl von Summanden enthält. Wir können in (3), Kap. 4, angewandt für $\boldsymbol{M}_x^0$, $\boldsymbol{M}_y^0$, $\boldsymbol{M}_z^0$, jeweils die zu einem bestimmten n_2 gehörigen Gleichungen nach n_1 summieren und erhalten bei festem n_2[1]):

$$\sum_{n_1} M_z(n_1 n_2;\ m_1 n_2) = \sum_{n_1} (n_1 + C)\frac{h}{2\pi} = 0. \tag{17}$$

Wenn wir noch beachten, daß nach (12), Kap. 4, und (16), Kap. 4, die Summe (17), Kap. 4, für jede einzelne lückenlose Reihe der n_1 verschwindet, so folgt, daß die bei festem n_2 möglichen Werte von $n_1 + C$ eine lückenlose Reihe bilden und symmetrisch zu Null liegen, also notwendig entweder ganze Zahlen oder „halbe Zahlen", d. h. Zahlen der Reihe $\cdots -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \cdots$ sein müssen. Führen wir nachträglich für das Moment M_z um die z-Achse statt $(n_1 + C)\frac{h}{2\pi}$ die bisher in der Literatur übliche Bezeichnung $m\frac{h}{2\pi}$ ein, so haben wir also gezeigt, daß für m die Auswahlregel $m \rightarrow \begin{cases} m+1 \\ m \\ m-1 \end{cases}$ gilt, und daß m entweder „ganz"- oder „halbzahlig" ist.

Unser Ergebnis zeigt ferner, daß Verbote einzelner Zustände, wie sie z. B. in der bisherigen Theorie des Wasserstoffs notwendig waren, um Zusammenstöße des Elektrons mit dem Kerne zu verhüten, in der hier versuchten Theorie keinen Platz haben.

Wir werden nun über (5), Kap. 4, und (8), Kap. 4, hinausgehend auch das Auswahlprinzip für die „Quantenzahl des Gesamtimpulses", ferner die Intensitäten beim Zeemaneffekt aus den Grundgleichungen unserer Theorie herzuleiten suchen.

Erinnern wir uns an die klassische Theorie dieser Auswahlregeln: Es ist dort nur nötig, ein Koordinatensystem einzuführen, dessen Z-Achse mit der Richtung des Gesamtimpulses zusammenfällt, dann werden für die neuen Koordinaten dieselben Resultate hinsichtlich $\mathfrak{M}$ abgeleitet werden können, wie vorher für M_z. Konstruieren wir uns also klassisch ein solches Koordinatensystem x', y', z': Es wird jedenfalls gelten müssen:

$$z' = x\frac{M_x}{M} + y\frac{M_y}{M} + z\frac{M_z}{M},$$

damit die z'-Achse die Richtung des Gesamtimpulses habe. (Den Index ^{0} bei den Impulsen und Koordinaten werden wir im folgenden der Einfach-

[1]) Auf die Tatsache, daß bei endlicher Diagonalsumme $D(\boldsymbol{a}\boldsymbol{b})$ stets $D(\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}) = D(\boldsymbol{b}\boldsymbol{a})$ ist, wurde schon in I. aufmerksam gemacht.

heit halber wieder weglassen; es beziehen sich die Rechnungen stets auf den Grenzfall $\lambda = 0$.) Ferner können wir es so einrichten, daß die x'-Achse in der x, y-Ebene liegt. Dadurch ist dann alles festgelegt und es gilt:

$$x' = y \frac{M_y}{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}} - x \frac{M_y}{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}},$$

$$y' = \frac{z(M_x^2 + M_y^2) - x M_z M_x - y M_z M_y}{M \sqrt{M_x^2 + M_y^2}}.$$

Versuchen wir nun ein analoges Verfahren in der Quantenmechanik. Wir führen die drei Größen ein:

$$\left.\begin{aligned} Z_l &= q_{lx} M_x + q_{ly} M_y + q_{lz} M_z, \\ X_l &= q_{ly} M_x - M_y q_{lx}, \\ Y_l &= M_x q_{lz} M_x + M_y q_{lz} M_y - q_{lx} M_z M_x - M_y M_z q_{ly}. \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Zur Ableitung der gesuchten Auswahlregeln brauchen wir noch einige Vertauschungsrelationen, die sich aus (4), Kap. (4), und (6), Kap. 4, ergeben $\left(\varepsilon = \frac{h}{2\pi i}\right)$:

$$q_{lx} M^2 - M^2 q_{lx} = 2\varepsilon (q_{lz} M_y - M_z q_{ly}) \quad (19)$$

und die durch zyklische Vertauschung hieraus hervorgehenden Gleichungen für q_{ly}, q_{lz}. Dann folgt[1]) aus (3), (4), (6) und (19), Kap. 4:

$$\left.\begin{aligned} X_l M^2 - M^2 X_l &= 2\varepsilon Y_l, \\ Y_l M^2 - M^2 Y_l &= \varepsilon (X_l M^2 + M^2 X_l), \\ Z_l M^2 - M^2 Z_l &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

---

[1]) Die erste und dritte Formel von (20), Kap. 4, ergibt sich aus ganz einfacher Rechnung. Die zweite Gleichung (20), Kap. 4, kann etwa folgendermaßen abgeleitet werden. Nach (18), Kap. 4, gilt:

$$Y_l = M_x q_{lz} M_x + M_y q_{ly} M_y - q_{lx} M_z M_x - M_y M_z q_{ly},$$

und wegen (6), Kap. 4:

$$\begin{aligned} Y_l &= q_{lz}(M_x^2 + M_y^2) - \varepsilon q_{ly} M_x + \varepsilon M_y q_{lx} + \varepsilon^2 q_{lz} \\ &\quad - q_{lx} M_z M_x - M_y M_z q_{ly} \\ &= q_{lz}(M^2 - M_z^2) - \varepsilon . X_l + \varepsilon^2 q_{lz} - q_{lx} M_z M_x - M_y M_z q_{ly}. \end{aligned}$$

Bei der Berechnung von $Y_l M^2 - M^2 Y_l$ ist jetzt zu beachten, daß M^2 mit M_x, M_y, M_z vertauschbar ist. Es folgt daher für den zweiten Teil der oben angeschriebenen Formel für Y_l:

$$\begin{aligned} &(q_{lx} M_z M_x + M_y M_z q_{ly}) M^2 - M^2 (q_{lx} M_z M_x + M_y M_z q_{ly}) = \text{(vgl. 19, Kap. 4)} \\ &= 2\varepsilon (q_{lz} M_y M_z M_x - M_z q_{ly} M_z M_x + M_y M_z q_{lx} M_z - M_y M_z M_x q_{lz}). \end{aligned}$$

Ferner folgt aus den Vertauschungsrelationen, wenn man beachtet, daß nach (19, Kap. 4) $q_{lz} M^2 - M^2 q_{lz} = 2\varepsilon X_l$ ist:

$$\begin{aligned} q_{lz} M_y M_z M_x - M_y M_z M_x q_{lz} &= \varepsilon (M_y M_z q_{ly} - q_{lx} M_z M_x), \\ M_y M_z q_{lx} M_z - M_z q_{ly} M_z M_x &= - X_l . M_z^2 - \varepsilon (M_z q_{ly} M_y - q_{lx} M_x M_z), \end{aligned}$$

Diese Gleichungen sind ganz analog zu den für die Auswahlregeln von M_z maßgebenden Relationen (4) und (6), Kap. 4; da wir weiter unten zeigen werden, daß sich die q_{lx}, q_{ly}, q_{lz} wirklich als lineare Funktionen mit für $\lambda = 0$ zeitlich konstanten Koeffizienten der X_l, Y_l, Z_l ausdrücken lassen, so können wir aus (20), Kap. 4, direkt die Auswahlregeln für M bestimmen. Da M^2 eine Diagonalmatrix ist, so folgt aus (20), Kap. 4:

$$\left.\begin{aligned} X_l(nm)(M_m^2 - M_n^2) &= -2\varepsilon Y_l(nm), \\ Y_l(nm)(M_m^2 - M_n^2) &= \varepsilon X_l(nm)(M_m^2 + M_n^2), \\ Z_l(nm)(M_m^2 - M_n^2) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die letzte der Gleichungen (21), Kap. 4, sagt aus, daß in Z keine Schwingungen vorkommen, die einer Änderung von M^2 entsprechen. Aus den beiden ersten Gleichungen folgt

$$X_l(nm)\left\{(M_m^2 - M_n^2)^2 - \frac{h^2}{2\pi^2}(M_m^2 + M_n^2)\right\} = 0. \tag{22}$$

Setzen wir nun $M_m^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 (a_m^2 - \frac{1}{4})$ (wo a_m irgend eine Funktion der Quantenzahlen bedeutet), so ergibt (22), Kap. 4,

$$X_l(nm)\big((a_n - a_m)^2 - 1\big)\big((a_n + a_m)^2 - 1\big) = 0,$$

oder, wenn $X_l(nm)$ nicht verschwindet,

$$a_n = \pm a_m \pm 1. \tag{23}$$

Es bedeutet keine Beschränkung der Allgemeinheit, wenn wir a_m stets als positiv $\geqq \frac{1}{2}$ annehmen. Die a_m bilden also eine Reihe der Form C, $1 + C$, $2 + C$, ..., wo C eine Konstante $\geqq \frac{1}{2}$ vorstellt. Setzen wir $a_m = j + \frac{1}{2}$, so wird

$$M^2 = j(j+1)\cdot\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \tag{24}$$

und für j gilt das Auswahlprinzip $j \rightarrow \begin{cases} j+1 \\ j \\ j-1 \end{cases}$.

Dieses Ergebnis erinnert formal an die in die Landésche g-Formel eingehenden Werte von M^2.

---

und schließlich ergibt sich die gesuchte Formel (20), Kap. 4:

$$\begin{aligned} Y_l M^2 - M^2 Y_l &= 2\varepsilon X_l(M^2 - M_z^2 + \varepsilon^2) - \varepsilon(X_l M^2 - M^2 X_l) + 2\varepsilon X_l M_z^2 \\ &\quad - 2\varepsilon^2(q_{lx} M_x M_z - q_{lx} M_z M_x + M_y M_z q_{ly} - M_z M_y q_{ly}) \\ &= 2\varepsilon X_l(M^2 - M_z^2 + \varepsilon^2) - \varepsilon(X_l M^2 - M^2 X_l) + 2\varepsilon X_l M_z^2 - 2\varepsilon^3 X_l \\ &= \varepsilon(X_l M^2 + M^2 X_l). \end{aligned}$$

Führen wir nun wieder für M_z die Bezeichnung $m \frac{h}{2\pi}$ ein, so entnehmen wir aus (12), Kap. 4, und den Relationen:

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \text{ und}$$

$$(M_x + i M_y)(M_x - i M_y) = M_x^2 + M_y^2 - i\varepsilon M_z = M^2 - M_z^2 - i\varepsilon M_z:$$

$$\left.\begin{aligned} M_x(j, m-1; j, m) + i M_y(j, m-1; j, m) &= \frac{h}{2\pi}\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}, \\ M_x(j, m; j, m-1) - i M_y(j, m; j, m-1) &= \frac{h}{2\pi}\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}. \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Der Maximalwert m_{max} von m bei einem gegebenen Werte von j ist dadurch charakterisiert, daß die Sprünge $m_{max} \rightarrow m_{max} + 1$ nicht vorkommen, d. h. daß für diese Sprünge z. B. die rechte Seite von (24), Kap. 4, verschwindet. Dies ergibt

$$j = m_{max}.$$

Also kann auch j nur „halb-“ oder „ganzzahlig“ sein.

Die Berechnung der Intensitätsformeln beim Zeemaneffekt, d. h. der Abhängigkeit q_{lx}, q_{ly}, q_{lz} von m erscheint jetzt sehr einfach. Wir entnehmen aus (18), Kap. 4, durch Auflösen nach q_{lx}, q_{ly}, q_{lz} die Relationen

$$\left.\begin{aligned} q_{lz} &= (Z_l M_z + \varepsilon X_l + Y_l) M^{-2}, \\ q_{lx} + i q_{ly} &= [Z_l - q_{lz}(M_z + i\varepsilon) + i X_l](M_x - i M_y)^{-1}, \\ q_{lx} - i q_{ly} &= [Z_l - q_{lz}(M_z - i\varepsilon) - i X_l](M_x + i M_y)^{-1}. \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

Diese Gleichungen erbringen auch den früher versäumten Beweis, daß die q_{lx}, q_{ly}, q_{lz} dargestellt werden können als lineare Funktionen der X_l, Y_l, Z_l mit für $\lambda = 0$ zeitlich konstanten Koeffizienten. Zugleich enthalten die Gleichungen (26), Kap. 4, die gesuchten Intensitätsformeln. Um dies einzusehen, bemerken wir zunächst, daß die X_l, Y_l, Z_l in bezug auf m Diagonalmatrizen sind. Denn es gilt:

$$\left.\begin{aligned} X_l M_z - M_z X_l &= 0, \\ Y_l M_z - M_z Y_l &= 0, \\ Z_l M_z - M_z Z_l &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Jetzt zerfällt unser Problem in zwei Teile, in die Diskussion der Intensitäten bei den Sprüngen $j \rightarrow j$ und $j \rightarrow j - 1$ (die Sprünge $j \rightarrow j + 1$ geben dann nichts Neues). Wir behandeln zunächst die Übergänge $j \rightarrow j$. Für diese sind nach (20), Kap. 4, nur Glieder in Z_l

vorhanden. Wir nennen diese Glieder $Z_l(j; m)$. Dann ergibt (26), Kap. 4, unter Berücksichtigung von $M_z = m \frac{h}{2\pi}$ und (24), Kap. 4:

$$\left.\begin{aligned} q_{lz}(j, m) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m) \frac{m}{j(j+1)}, \\ (q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j, m) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m-1) \sqrt{\frac{j(j+1) - m(m-1)}{j(j+1)}}, \\ (q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j, m-1) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m) \sqrt{\frac{j(j+1) - m(m-1)}{j(j+1)}}. \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Um schließlich noch die Abhängigkeit der Größe $Z_l(j, m)$ von m zu erhalten, benutzen wir etwa die Relation

$$\mathfrak{M}_x q_{ly} - q_{ly} \mathfrak{M}_x = \varepsilon q_{lz}; \quad (29)$$

sie ergibt in unserem Falle, daß $Z_l(j, m)$ nicht von m abhängt. Wir erhalten so für die Übergänge $j \to j$:

$$\left.\begin{aligned} & q_{lz}(j, m) : (q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j, m) : (q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j, m-1) \\ & \quad = m : \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} : \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}. \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Analog behandeln wir die Sprünge $j \to j-1$. Für diese ist nach (21), Kap. 4, $X_l(j, m; j-1, m) = \frac{\varepsilon}{j} Y_l(j, m; j-1, m)$. Drücken wir aus (26), Kap. 4, die Intensitäten durch $X_l(j, m; j-1, m)$ aus, so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} & q_{lz}(j, m; j-1, m) = i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m; j-1, m) \frac{1}{j}, \\ & (q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j-1, m) \\ & \qquad = i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m-1; j-1, m-1) \frac{\sqrt{j-m}}{j\sqrt{j+m-1}}, \\ & (q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j-1, m-1) \\ & \qquad = -i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m; j-1, m) \frac{\sqrt{j+m-1}}{j\sqrt{j-m}}. \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Um schließlich noch die Abhängigkeit der Größe $X_l(j, m; j-1, m)$ von m festzulegen, benutzen wir wieder die Relation (29), Kap. 4, die uns hier nach einfacher Rechnung ergibt:

$$X_l(j, m; j-1, m) = A(j, j-1)\sqrt{j^2 - m^2}. \quad (32)$$

Wir erhalten so

$$\left.\begin{aligned} & q_{lz}(j, m; j-1, m) : (q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j-1, m) \\ & \quad : (q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j-1, m-1) = \sqrt{j^2 - m^2} : \sqrt{(j-m)(j-m+1)} \\ & \quad : -\sqrt{(j+m)(j+m-1)}. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Die Sprünge $j \rightarrow j+1$ geben im wesentlichen dieselben Intensitäten; es gilt dann:

$$\left.\begin{aligned} & q_{lz}(j, m; j+1, m) : (q_{lx} + i q_{ly})(j, m; j+1, m+1) \\ & : (q_{lx} - i q_{ly})(j, m+1; j+1, m) = \sqrt{(j+1)^2 - m^2} \\ & : \sqrt{(j+m+2)(j+m+1)} : -\sqrt{(j-m+1)(j-m)}. \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

Die Formeln (30), (33), (34), Kap. 4, stimmen mit den auf korrespondenzmäßigem Wege gefundenen Intensitätsformeln [1]) überein.

Auf eine einfache Folgerung aus (21), Kap. 4, müssen wir noch hinweisen: Die Sprünge $\Delta j = 0$ kommen nur in der „Z_l-Richtung" vor. Wenn wir die Bewegung eines einzigen Elektrons um einen Kern, also den Fall des Wasserstoffatoms betrachten, so folgt direkt aus (1), Kap. 4, daß Z verschwindet. Also kommen dann Sprünge $\Delta j = 0$ überhaupt nicht vor.

§ 2. Der Zeemaneffekt. Wenn man die Lorentzsche Kraft eines Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ auf das Elektron $e/c\,[\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}]$ in die Quantenmechanik übernimmt, so scheint es zunächst selbstverständlich, daß sich für die Atome der normale Zeemaneffekt ergibt. Denn genau unter denselben Voraussetzungen, unter denen klassisch das Larmorsche Theorem für das Kernatom abgeleitet werden kann — nämlich Vernachlässigung der Glieder mit $\mathfrak{H}^2$ —, ergibt sich auch hier das Larmorsche Theorem. Trotzdem besteht ein gewisser Unterschied zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Theorie in der Berechtigung der Vernachlässigung von $\mathfrak{H}^2$. In der klassischen Theorie ist die Vernachlässigung von $\mathfrak{H}^2$ sicher für die Bahnen kleiner Dimensionen erlaubt, sicher nicht erlaubt für sehr große Bahnen oder gar Hyperbelbahnen. In der Quantenmechanik sind alle diese Bahnen — die weit außen liegenden, wie die innersten — wegen der der Quantenmechanik eigentümlichen Kinematik so eng miteinander verknüpft, daß die Berechtigung zur Vernachlässigung der Größe $\mathfrak{H}^2$ nicht ohne weiteres einleuchtet. Sind doch selbst vom Normalzustand aus die Wahrscheinlichkeiten von Übergängen zu freien Elektronen beträchtlich.

Für den Oszillator sind wir also des normalen Zeemaneffekts sicher; für das Kernatom dagegen scheint es nicht völlig ausgeschlossen, daß der enge Zusammenhang der weit außen und weit innen liegenden Bahnen zu Ergebnissen führt, die etwas vom normalen Zeemaneffekt abweichen. Wir

---

[1]) S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturwiss. **13**. 90, 1925; H. Hönl, ZS. f. Phys. **32**, 340, 1925.

müssen aber hervorheben, daß eine Reihe gewichtiger Gründe gegen die Möglichkeit einer Deutung der anomalen Zeemaneffekte auf dieser Grundlage sprechen. Vielmehr wird man vielleicht hoffen dürfen, daß die Uhlenbeck-Goudsmitsche Hypothese (vgl. S. 560) später eine quantitative Beschreibung der genannten Phänomene gestattet..

§ 3. Gekoppelte harmonische Resonatoren. Statistik der Wellenfelder. Ein System gekoppelter harmonischer Oszillatoren, gegeben durch

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{f} \frac{p_k^2}{m_k} + Q(q), \tag{35}$$

mit einer quadratischen Form $Q(q)$ der Koordinaten (mit Zahlen als Koeffizienten) stellt das denkbar einfachste System von mehreren Freiheitsgraden dar. Wie in Kap. 2, § 1, festgestellt wurde, bleiben die Vertauschungsregeln invariant bei gleichzeitiger orthogonaler Transformation der Koordinaten und Impulse. Es kann deshalb das System (35), Kap. 4, wie in der klassischen Theorie in ein System ungekoppelter Oszillatoren übergeführt werden. Insbesondere sind die Schwingungen eines Kristallgitters wie in der klassischen Theorie nach Eigenschwingungen zu zerlegen. Jede einzelne Eigenschwingung ist in der früher ausführlich erörterten Weise als einfacher linearer Oszillator zu behandeln, und die Zusammenfassung sämtlicher ungekoppelter Oszillatoren zu einem einzigen System hat in der in Kap. 2, § 1, erläuterten Weise zu geschehen. Dasselbe wird auch dann gelten, wenn wir zum Grenzfall eines Systems von unendlich vielen Freiheitsgraden übergehen und etwa die Schwingungen eines zum Kontinuum idealisierten elastischen Körpers oder endlich eines elektromagnetischen Hohlraums betrachten.

Auch in der bisherigen Quantentheorie sind die Schwingungen eines elektromagnetischen Hohlraums oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Denn einerseits handelt es sich hier eben um das denkbar einfachste, nach den bisherigen Methoden zu behandelnde Problem des harmonischen Oszillators, andererseits weist das bekannte Ergebnis, daß die Energie einer Eigenschwingung ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ sein sollte, eine formale Ähnlichkeit mit den Ansätzen der Lichtquantentheorie auf, und man hoffte deshalb durch die Behandlung der Hohlraumstrahlung Einblick in das Wesen der Lichtquanten zu bekommen. Allerdings ist es von vornherein klar, daß der eben geschilderte Angriff auf das Problem der Lichtquanten von der wesentlichsten Seite dieses Problems, nämlich von dem Phänomen der Kopplung entfernter Atome keineswegs Rechenschaft geben kann. Denn dieses Problem geht über-

haupt nicht in unsere Fragestellung nach den Schwingungen eines Hohlraums ein. Trotzdem kann zwischen den Eigenschwingungen des Hohlraums und den einmal postulierten Lichtquanten eine so enge Zuordnung durchgeführt werden, daß jeder Statistik der Eigenschwingungen des Hohlraums auch eine bestimmte Statistik der Lichtquanten entspricht und umgekehrt.

Debye[1]) hat versucht, durch eine Verteilung individueller Lichtquanten auf die Eigenschwingungen des Hohlraums eine solche Statistik zu geben, und es gelang ihm, auf diese Weise die Plancksche Formel abzuleiten. Uns scheint jedoch eine solche Mischung wellentheoretischer und lichtquantenmäßiger Begriffe kaum dem Wesen des Problems zu entsprechen. Vielmehr glauben wir, daß es konsequent sei, die wellentheoretische Seite des Problems ganz von der Lichtquantentheorie zu trennen, also die wellentheoretische Statistik der Hohlraumstrahlung durchaus nach den allgemeinen, z. B. für quantentheoretische Atomsysteme geltenden statistischen Gesetzen zu behandeln. Die zugeordnete Lichtquantenstatistik ist dann, wie wir zeigen werden, die Bosesche Statistik[2]); dieses Ergebnis scheint nicht unnatürlich, da diese Statistik hier nichts mit der Annahme unabhängiger Lichtkorpuskeln zu tun hat, sondern als Übertragung der Statistik der Eigenschwingungen aufzufassen ist — was nur zeigt, daß eben die Annahme statistisch unabhängiger Lichtkorpuskeln nicht das Richtige treffen würde.

Für jede derartige Behandlung der Hohlraumstrahlung in der bisherigen Quantentheorie ergab sich aber die grundsätzliche Schwierigkeit, daß sie zwar zum Planckschen Strahlungsgesetz, nicht aber zum richtigen Mittelwert des Schwankungsquadrates der Energie in einem Teilvolumen führte. Es zeigt sich also, daß eine konsequente Behandlung der Eigenschwingungen eines mechanischen Systems oder eines elektromagnetischen Hohlraums nach der bisherigen Theorie zu den schwersten Widersprüchen führt. Wir hatten deshalb die Hoffnung, daß die veränderte Kinematik, die der hier versuchten Theorie zugrunde liegt, den richtigen Wert für die Interferenzschwankungen liefert, so daß die genannten Widersprüche fortfallen und sich eine konsequente Statistik der Hohlraumstrahlung als möglich erweist.

Die Zustände des Oszillatorensystems können gekennzeichnet werden durch „Quantenzahlen“ $n_1, n_2, n_3, \ldots$ der einzelnen Oszillatoren, so daß

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 1427, 1910. Vgl. auch P. Ehrenfest, Phys. ZS. **7**, 528, 1906.

[2]) S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

die Energien der einzelnen Zustände bis auf eine additive Konstante gegeben sind durch

$$E_n = h \cdot \sum_k \nu_k n_k. \tag{36}$$

Die additive Konstante, die „Nullpunktsenergie", ist gleich

$$C = \tfrac{1}{2} h \sum_k \nu_k \tag{36'}$$

(sie wäre insbesondere im Grenzfall unendlich vieler Freiheitsgrade unendlich groß). Wir wollen die Größe E_n in (2), Kap. 4, weiterhin kurz als thermische Energie bezeichnen. Nach dem in Teil I Gesagten ist jedem der durch ein bestimmtes Wertesystem $n_1, n_2, n_3, \ldots$ gekennzeichneten Zustände des Systems das gleiche statistische Gewicht zuzuschreiben. Die Folgerungen, die sich hieraus ergeben, sind unmittelbar zu übersehen auf Grund der folgenden Bemerkung:

Pflanzen sich in einem s-dimensionalen isotropen Raumstück der Größe $V = l^s$ Wellen fort mit der Phasengeschwindigkeit v, so ist die Anzahl der Eigenschwingungen für den Frequenzbereich $d\nu$ gleich der Anzahl der „Zellen" im Bose-Einsteinschen Sinne für $d\nu$; und zwar gilt das für beliebige s, also auch etwa für schwingende Membranen oder Saiten. Denn wenn von Polarisationseigenschaften usw. abgesehen wird, so bestimmt sich die Anzahl der Eigenschwingungen für $d\nu$ durch Beantwortung der Frage, auf wieviele Weisen ganze positive Zahlen $m_1, \ldots m_s$ so gewählt werden können, daß das aus

$$\frac{2l}{v} \cdot \nu = \sqrt{m_1^2 + \cdots + m_s^2}$$

bestimmte ν in $d\nu$ fällt. Ist $K_s(a)$ das Volumen einer s-dimensionalen Kugel vom Radius a, so gibt es $\frac{V}{v^s} K_s(\nu)$ Eigenschwingungen einer Frequenz kleiner als ν. Andererseits ist die Anzahl der Zellen für $d\nu$ so zu bestimmen: Die Impulskomponenten $p_1, \ldots, p_s$ des Quants genügen der Gleichung

$$\frac{h\nu}{v} = \sqrt{p_1^2 + \cdots + p_s^2},$$

und die Größe der Zellen im $2s$-dimensionalen Phasenraum ist h^s. Daraus ersieht man, daß auch die Anzahl der zu Frequenzen kleiner als ν gehörigen Zellen gleich $\frac{V}{v^s} K_s(\nu)$ ist.

Es kann also, wie oben erwähnt, eine umkehrbar eindeutige Zuordnung der Zellen zu den Eigenschwingungen derart durchgeführt werden, daß die einzelnen Paare immer zum gleichen $d\nu$ gehören. Dabei kann

übrigens diese Zuordnung noch derart durchgeführt werden, daß auch die Richtungen einer Eigenschwingung und der Lichtquanten der zugeordneten Zelle in den gleichen infinitesimalen Winkelbereich fallen. Nach (36), Kap. 4, ist dann die Quantenzahl eines Oszillators der Anzahl der Quanten in der zugehörigen Zelle gleichzusetzen. Jede Statistik der Lichtquanten ergibt eine zugeordnete Statistik der Eigenschwingungen und umgekehrt. Man sieht, daß die oben gemachte Feststellung über die Gewichte der Zustände des Oszillatorensystems durch diese Zuordnung unmittelbar in die Grundannahme der Bose-Einsteinschen Statistik übergeht. Die gleichwahrscheinlichen Komplexionen sind dadurch definiert, daß angegeben wird, wieviele Quanten in jeder Zelle sitzen[1]).

Nach der Debyeschen Statistik ist die Anzahl der mit r Quanten behafteten Oszillatoren (bis auf einen nur von ν abhängigen Faktor) gleich

$$\frac{1}{r} \cdot e^{-r\frac{h\nu}{kT}}, \tag{37}$$

und das Plancksche Gesetz kommt durch

$$\sum_{r=1}^{\infty} e^{-r\frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

zustande; unbefriedigenderweise gilt übrigens (37), Kap. 4, nur für $r > 0$ und gibt nicht auch die Anzahl der mit Null Quanten behafteten Oszillatoren an. Nach der neuen Auffassung tritt an Stelle von (37), Kap. 4, nach Bose der Ausdruck[2])

$$\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-r\frac{h\nu}{kT}}, \tag{38}$$

der in der Sprache der Lichtquantentheorie die Anzahl der „r-fach besetzten Zellen" gibt, und die Plancksche Formel folgt aus

$$\sum_{r=0}^{\infty} r\left(1 - e^{\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-r\frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

---

[1]) A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 3. Für die Beurteilung der Einsteinschen Hypothese, daß auch auf das ideale Gas diese Form der Statistik anzuwenden sei, können unsere Betrachtungen natürlich keinen neuen Gesichtspunkt ergeben.

[2]) Natürlich muß dieser Ausdruck auch beispielsweise für die elastischen Wellen in einem Kontinuum angenommen werden, wodurch eine gewisse Abänderung an einer von Schrödinger (Phys. ZS. **25**, 89, 1924) gegebenen Betrachtung über das thermische Gleichgewicht zwischen Licht- und Schallstrahlen nötig wird. Diese Abänderung ist leicht auszuführen in Analogie zum Wahrscheinlichkeitsansatz für den Comptoneffekt unter Annahme der Einsteinschen Gastheorie, wie er früher (P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 649, 1925) mitgeteilt wurde.



Die zugeordnete Lichtquantenstatistik zur Debyeschen Schwingungsstatistik wird durch die von Wolfke[1]) und Bothe[2]) entwickelte Theorie dargestellt. Allerdings sprechen diese Verfasser nicht von r-fach besetzten Zellen, sondern bezeichnen (37), Kap. 4, als Anzahl der „r-quantigen Lichtquantenmoleküle“.

Die erwähnte Unzulänglichkeit der klassischen Wellentheorie tritt bekanntlich bei der Untersuchung der Energieschwankungen im Strahlungsfeld folgendermaßen zutage. Kommuniziert ein Volumen V mit einem sehr großen Volumen derart, daß die Wellen eines schmalen Bereichs $\nu, \nu + d\nu$ ungehindert von einem ins andere laufen können, während für alle anderen Wellen die Volumina getrennt bleiben, und ist E die Energie der Wellen mit der Frequenz ν in V, so kann das Schwankungsquadrat $\overline{\varDelta^2} = \overline{(E - \overline{E})^2}$ nach Einstein durch eine Umkehrung des Boltzmannschen Prinzips berechnet werden. Ist $z_\nu d\nu$ die auf die Volumeneinheit bezogene Anzahl der Eigenschwingungen (Zellen) für $d\nu$, so daß

$$\overline{E} = \frac{z_\nu h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot v \tag{39}$$

gilt, so ergibt sich

$$\overline{\varDelta^2} = h\nu\overline{E} + \frac{\overline{E}^2}{z_\nu V}. \tag{40}$$

Berechnet man jedoch die Energieschwankungen aus den Interferenzen im Wellenfeld, so ergibt die klassische Theorie, wie Lorentz[3]) ausführlich nachgerechnet hat, nur den zweiten Summanden in (40), Kap. 4. Dieser Widerspruch besteht natürlich ganz allgemein auch für die Wellen etwa in einem Kristallgitter oder einem elastischen Kontinuum. Sein Ursprung ist nach Ehrenfest[4]) darin zu suchen, daß in der Einsteinschen Überlegung Additivität der Entropien von V und dem großen Volumen vorausgesetzt wurde. Diese Additivität der Entropien besteht aber nach der klassischen Theorie der Eigenschwingungen nur im Gültigkeitsbereich des Rayleigh-Jeansschen Gesetzes. Eben das Nichtbestehen statistischer Unabhängigkeit der Teilvolumina im allgemeinen Falle ist ein so unnatürliches Ergebnis der bisherigen Theorie der Hohl-

[1]) M. Wolfke, Phys. ZS. **22**, 375, 1921.

[2]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923; **23**, 214, 1924.

[3]) H. A. Lorentz, Les Théories Statistiques en Thermodynamique (Leipzig, 1916), S. 59.

[4]) P. Ehrenfest, Vortrag im Göttinger Seminar über Struktur der Materie, Sommer 1925. Der Inhalt dieses Vortrages ist uns bei unseren Überlegungen eine wertvolle Hilfe gewesen. Inzwischen veröffentlicht, ZS. f. Phys. **34**, 362, 1925.

raumstrahlung, daß man auf ein Versagen dieser Theorie schon beim einfachen Problem des harmonischen Oszillators schließen muß.

Wir wollen nun das Schwankungsquadrat $\overline{\Delta^2}$ aus den Interferenzen gemäß der Quantenmechanik berechnen. Zur Vermeidung rechnerischer Komplikationen, die das Wesen der Sache nicht berühren, beziehen wir uns auf den denkbar einfachsten Fall, nämlich eine eingespannte schwingende Saite. Es können übrigens alle wesentlichen Punkte der Rechnung ohne weiteres auf allgemeinere Fälle übertragen werden. Zunächst werde die klassische Behandlungsweise erläutert.

Die Länge der Saite sei l und $u(x, t)$ die seitliche Auslenkung. Bei Einführung der durch

$$u(x,t) = \sum_{k=1}^{\infty} q_k(t) \sin k \frac{\pi}{l} x, \tag{41}$$

oder

$$q_k(t) = \frac{2}{l} \int_0^l u(x,t) \sin k \frac{\pi}{l} x \,.\, dx \tag{41'}$$

gegebenen Fourierkoeffizienten $q_k(t)$ als Koordinaten geht die Energie der Saite in eine Quadratsumme über. Es wird nämlich bei geeigneter Wahl der Einheiten

$$H = \frac{1}{2} \int_0^l \left\{ \dot{u}^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \right\} dx = \frac{l}{4} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \dot{q}_k(t)^2 + \left(k \frac{\pi}{l}\right)^2 q_k(t)^2 \right\}. \tag{42}$$

Für die Energie E auf einem Abschnitt $(0, a)$ der Saite erhalten wir allgemeiner

$$\begin{aligned} E = \frac{1}{2} \int_0^a \sum_{j,k=1}^{\infty} & \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k \sin j \frac{\pi}{l} x \sin k \frac{\pi}{l} x \right. \\ & \left. + q_j q_k j k \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \cos j \frac{\pi}{l} \cos k \frac{\pi}{l} x \right\} dx. \end{aligned} \tag{43}$$

Nehmen wir in (43), Kap. 4, nur die Glieder mit $j = k$, so erhalten wir unter der ausdrücklichen Voraussetzung, daß alle in Betracht kommenden Wellenlängen klein gegen a seien, gerade den Wert $\frac{a}{l} H$. Man sieht daraus: Die Differenz

$$\Delta = E - \overline{E},$$

worin der Querstrich die Mitteilung über die Phasen φ_k in

$$q_k = a_k \cos(\omega_k t + \varphi_k); \quad \omega_k = k \frac{\pi}{l} \tag{44}$$

bedeutet, geht aus (43), Kap. 4, hervor, indem die Summanden mit $j = k$ ausgelassen werden. Dieses Phasenmittel ist mit dem Zeitmittel identisch. Man erhält dann durch Ausführung der Integration

$$\Delta = \frac{1}{4} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k K_{jk} + j k q_j q_k \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 K'_{jk} \right\} \tag{45}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} K_{jk} &= \frac{\sin (j-k)\frac{\pi}{l} a}{(j-k)\frac{\pi}{l}} - \frac{\sin (j+k)\frac{\pi}{l} a}{(j+k)\frac{\pi}{l}} \\ &= \frac{\sin (\omega_j - \omega_k) a}{\omega_j - \omega_k} - \frac{\sin (\omega_j + \omega_k) a}{\omega_j + \omega_k}, \\ K'_{jk} &= \frac{\sin (j-k)\frac{\pi}{l} a}{(j-k)\frac{\pi}{l}} + \frac{\sin (j+k)\frac{\pi}{l} a}{(j+k)\frac{\pi}{l}} \\ &= \frac{\sin (\omega_j - \omega_k) a}{\omega_j - \omega_k} + \frac{\sin (\omega_j + \omega_k) a}{\omega_j + \omega_k}. \end{aligned}\right\} \tag{45'}$$

Das Quadrat $\overline{\Delta^2}$ soll in Rücksicht auf die spätere quantenmechanische Rechnung ausführlich angeschrieben werden. Es ist

$$\Delta^2 = (\Delta_1 + \Delta_2)^2 = \Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_1 \tag{46}$$

mit

$$\Delta_1^2 + \Delta_2^2 = \frac{1}{16} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \sum_{\substack{\iota,\varkappa=1 \\ \iota \neq \varkappa}}^{\infty} \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k \dot{q}_\iota \dot{q}_\varkappa K_{jk} K_{\iota\varkappa} \right.$$
$$\left. + j k \iota \varkappa \left(\frac{\pi}{l}\right)^4 q_j q_k q_\iota q_k K'_{jk} K'_{\iota k} \right\}; \tag{46'}$$

$$\Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_1 = \frac{1}{16} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \sum_{\substack{\iota,\varkappa=1 \\ \iota \neq \varkappa}}^{\infty} \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \left\{ j k q_j q_k \dot{q}_\iota \dot{q}_\varkappa K'_{jk} K_{\iota\varkappa} \right.$$
$$\left. + \iota \varkappa \dot{q}_j \dot{q}_k q_\iota q_\varkappa K_{jk} K'_{\iota\varkappa} \right\}. \tag{46''}$$

Aus (44), Kap. 4, folgt $\overline{\Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_1} = 0$ und

$$\overline{\Delta^2} = \overline{\Delta_1^2} + \overline{\Delta_2^2} = \frac{1}{8} \sum_{j,k=1}^{\infty} \left\{ \overline{\dot{q}_j^2}\, \overline{\dot{q}_k^2}\, K_{jk}^2 + j^2 k^2 \left(\frac{\pi}{l}\right)^4 \overline{q_j^2}\, \overline{q_k^2}\, K'^2_{jk} \right\}. \tag{47}$$

Lassen wir nun die Seitenlänge l sehr groß werden, so rücken die ω_k nach (44), Kap. 4, immer enger zusammen, so daß die Summe (47) in ein Integral übergeht:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{\Delta_1^2} + \overline{\Delta_2^2} = \frac{1}{8} \int_0^\infty \int_0^\infty d\omega_j\, d\omega_k \frac{l^2}{\pi^2} \left\{ \overline{\dot{q}_j^2}\, \overline{\dot{q}_k^2}\, K_{jk}^2 + j^2 k^2 \left(\frac{\pi}{l}\right)^4 \overline{q_j^2}\, \overline{q_k^2}\, K'^2_{jk} \right\}. \tag{47'}$$

Endlich nehmen wir auch das „Volum" a als sehr groß an und machen Gebrauch von der Beziehung

$$\lim_{a \to \infty} \frac{1}{a} \int_{-\Omega}^{\Omega'} \frac{\sin^2 \omega \alpha}{\omega^2} f(\omega)\, d\omega = \pi f(0) \quad \text{für} \quad \Omega, \Omega' > 0. \tag{48}$$

Man sieht dann, daß nur die ersten Summanden $\frac{\sin(\omega_j - \omega_k)\, a}{\omega_j - \omega_k}$ in (45) einen in Betracht kommenden Beitrag liefern; und zwar ergibt sich in (47'):

$$\overline{\Delta^2} = \frac{a\, l}{8\pi} \int_0^\infty d\omega \left\{ (\overline{\dot{q}_\omega^2})^2 + (\omega^2 \overline{q_\omega^2})^2 \right\}. \tag{49}$$

Andererseits wird die mittlere Energie im Volumen a nach (42), Kap. 4, gleich

$$\overline{E} = \frac{a}{l} \cdot \frac{l}{4} \cdot \int_0^\infty d\omega \frac{l}{\pi} \cdot \left\{ \overline{\dot{q}_\omega^2} + \omega^2 \overline{q_\omega^2} \right\} = \frac{a\, l}{4\pi} \int_0^\infty d\omega \left\{ \overline{\dot{q}_\omega^2} + \omega^2 \overline{q_\omega^2} \right\}. \tag{50}$$

Dabei gilt

$$\overline{\dot{q}_\omega^2} = \omega^2 \overline{q_\omega^2}, \tag{51}$$

eine Beziehung, die — woran gleich hier erinnert sei — nach Kap. 1 auch in der Quantenmechanik gültig bleibt. Um zu den in (39), (40), Kap. 4, gebrauchten Größen $\overline{\Delta^2}$, $\overline{E}$ überzugehen, haben wir in (49), (50), Kap. 4 nur die auf $d\nu = \frac{d\omega}{2\pi}$ bezüglichen Anteile zu entnehmen und diese durch $d\nu$ zu dividieren. Dann ergibt sich mit $v = a$:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{\overline{E}^2}{2v} \tag{52}$$

Aus (44), Kap. 4, entnimmt man, daß in unserem Falle $z_\nu = 2$ ist; denn es wird

$$d\omega_k = 2\pi\, d\nu_k = \frac{\pi}{l}\, dk.$$

Daher gibt also (52), Kap. 4, in der Tat gerade das zweite Glied in (40), Kap. 4.

Beim Übergang zur Quantenmechanik sind (41), (41'), (42), (43), Kap. 4, als Matrizengleichungen für $\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{E}$ aufzufassen. Dabei bleibt jedoch x eine Zahl; denn betrachten wir statt der kontinuierlichen Saite eine elastische Punktreihe, so bedeutet x die (mit der Gitterkonstanten multiplizierte) Nummer jeweils eines bestimmten Punktes.



Die Matrix $\boldsymbol{q}_k$ hat $2f$ Dimensionen, wenn f die Anzahl der Eigenschwingungen ist; bei der elastischen Saite also unendlich viele. Die Komponenten $q_k(nm)$ von $\boldsymbol{q}_k$ verschwinden sämtlich, außer denen mit

$$\left.\begin{aligned} n_j - m_j &= 0 \quad \text{für } j \neq k, \\ n_k - m_k &= \pm 1. \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

Das Phasenmittel einer Matrix ist diejenige Diagonalmatrix, die mit der Diagonale der betreffenden Matrix übereinstimmt. Aus (53), Kap. 4, können zum Teil ähnliche Folgerungen gezogen werden, wie aus (44), Kap. 4. Die Überlegungen, die früher zu (46), 46'), (46'') führten, bleiben für die Quantenmechanik erhalten. Auch gelten für die Diagonalmatrix $\overline{\boldsymbol{\Delta}_1^2 + \boldsymbol{\Delta}_2^2}$ die Formeln (47), (47'), Kap. 4, mit Matrizen $\boldsymbol{q}_k$ und endlich wird entsprechend (52), Kap. 4, wenn wir die zu einem bestimmten $\boldsymbol{\nu}$ gehörigen Teile von $\overline{\boldsymbol{\Delta}^2}$ als $\overline{\Delta^2}$ bezeichnen:

$$\overline{\Delta_1^2 + \Delta_2^2} = \frac{\overline{E^{*2}}}{2v}. \tag{52'}$$

Darin ist gemäß (49), (50), (51), Kap. 4, E^* nicht mehr die mittlere thermische Energie, sondern die Summe von dieser und der Nullpunktsenergie; nach den elementaren Oszillatorformeln ist

$$\overline{E^*} = h\nu \cdot v + \overline{E},$$

$$\overline{\Delta_1^2 + \Delta_2^2} = \frac{1}{2}(h\nu)^2 v + h\nu\overline{E} + \frac{\overline{E^2}}{2v}; \tag{54}$$

denn die Nullpunktsenergie für $d\nu$ wird gleich

$$\frac{v}{l}\cdot\frac{h\nu}{2}\cdot l z_\nu d\nu = h\nu \, . \, V d\nu.$$

Wir haben nun noch $\boldsymbol{\Delta}_1\boldsymbol{\Delta}_2 + \boldsymbol{\Delta}_2\boldsymbol{\Delta}_1$ zu betrachten. Indem wir diese Größe ganz entsprechend behandeln wie $\overline{\boldsymbol{\Delta}_1^2 + \boldsymbol{\Delta}_2^2}$, erhalten wir entsprechend zu (49), Kap. 4, den Ausdruck

$$\overline{\boldsymbol{\Delta}_1\boldsymbol{\Delta}_2 + \boldsymbol{\Delta}_2\boldsymbol{\Delta}_1} = \frac{a\,l^3}{8\pi}\int_0^\infty d\omega\,.\,\omega^2\left\{(\boldsymbol{q}_\omega\dot{\boldsymbol{q}}_\omega)^2 + (\dot{\boldsymbol{q}}_\omega\boldsymbol{q}_\omega)^2\right\}.$$

Nach den Vertauschungsregeln wird nun aber, da zufolge (42), Kap. 4, die Größe $l/2$ als „Masse" der Resonatoren anzusehen ist:

$$-\boldsymbol{q}_j\dot{\boldsymbol{q}}_j(nn) = \dot{\boldsymbol{q}}_j\boldsymbol{q}_j(nn) = \frac{1}{2}\cdot\frac{2}{l}\cdot\frac{h}{2\pi i} = \frac{h}{2l\pi i}.$$

Folglich wird der zu $d\nu$ gehörige Anteil $\overline{\Delta_1\Delta_2 + \Delta_2\Delta_1}$ von $\overline{\boldsymbol{\Delta}_1\boldsymbol{\Delta}_2 + \boldsymbol{\Delta}_2\boldsymbol{\Delta}_1}$ nach Division durch $d\nu$ gleich

$$\overline{\Delta_1\Delta_2 + \Delta_2\Delta_1} = -\tfrac{1}{2}(h\nu)^2 V,$$

und mit (54) folgt in der Tat

$$\overline{\Delta^2} = h\nu\bar{E} + \frac{\overline{E}^2}{z_\nu V} \tag{55}$$

in Übereinstimmung mit (40), Kap. 4.

Wenn man bedenkt, daß die hier behandelte Frage doch ziemlich weit entfernt liegt von den Problemen, aus deren Untersuchung die Quantenmechanik erwachsen ist, so wird man das mit (55), Kap. 4, erzielte Ergebnis als besonders ermutigend für den weiteren Ausbau der Theorie betrachten.

Man würde nach dem oben erwähnten Ergebnis von Ehrenfest die interferenzmäßige Berechnung der Schwankungen ersparen können — und zugleich die Gewißheit gewinnen, daß auch bei anderen, ähnlichen Fragestellungen keine Widersprüche möglich sind —, wenn man unmittelbar die Additivität der Entropien der Teilvolumina in der Quantenmechanik der Wellenfelder nachweisen könnte. Daß die Additivität wirklich allgemein besteht, möchten wir nach unserem obigen Ergebnis vermuten.

Die Gründe für das Auftreten des von der klassischen Theorie nicht gelieferten Gliedes in (55), Kap. 4, sind offenbar mit den Gründen für das Auftreten der Nullpunktsenergie eng verwandt. In beiden Fällen liegt der wesentliche Unterschied der hier versuchten Theorie von der bisherigen nicht in einer Verschiedenheit der mechanischen Gesetze, sondern in der für diese Theorie charakteristischen Kinematik. Man könnte sogar in der Formel (55), Kap. 4, in die ja gar keine mechanischen Prinzipien eingehen, eines der anschaulichsten Beispiele für die Verschiedenheit der quantentheoretischen Kinematik von der bisherigen erblicken.

Wenn sich die hier versuchte Quantenmechanik als schon in wesentlichen Zügen richtig erweisen sollte, so wäre wohl ganz allgemein als der wichtigste Fortschritt gegenüber der bisherigen Theorie eben dies zu bezeichnen: daß in dieser Theorie Kinematik und Mechanik wieder in eine so enge Verbindung gebracht sind, wie etwa Kinematik und Mechanik in der klassischen Theorie, und daß die fundamentalen neuen Gesichtspunkte, welche aus den Grundpostulaten der Quantentheorie für die mechanischen Begriffe und die Begriffe von Raum und Zeit folgen, in der Kinematik ebenso wie in der Mechanik und in der Verbindung von Kinematik und Mechanik einen adäquaten Ausdruck finden.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Ionensymmetrie im Kristallgitter.

Von **W. Ehrenberg** in Berlin-Dahlem.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1925.)

Es wird ein Versuch zur Auffindung einer Höchstsymmetrie der Ionen im Steinsalzgitter beschrieben. Diese Symmetrie ist höher als die kristallographisch geforderte.

Die kristallographische Strukturtheorie verlangt für jeden in einem bestimmten Kristall liegenden Punkt eine Mindestsymmetrie, welche durch die Deckoperationen der vorliegenden Raumgruppe bedingt ist; z. B. müssen die Kohlenstoffatome im Diamant (Raumgruppe T_d^5) nach der Gesamtsymmetrie des Kristalls sowie nach ihrer Lage zu den Symmetrieelementen der Basiszelle die Mindestsymmetrie T besitzen, während die Na- oder Cl-Ionen im Steinsalz beim Vorliegen holoedrischer Gesamtsymmetrie (Raumgruppe O_h^5) eine mindeste Eigensymmetrie O_h haben müssen. Im Falle des Diamants ist man auch in der Lage, zu sagen, daß die Eigensymmetrie der C-Atome nicht höher ist als die von der Strukturtheorie geforderte, weil die Reflexion (222), deren Auftreten in der vorhandenen Raumgruppe bei punktförmigen Beugungszentren verboten wäre, mit deutlicher Intensität auftritt. Die Tatsache, daß die Atome nicht wie Punkte, sondern wie ausgedehnte Gebilde beugen, gestattet also hier auch den Schluß auf die Höchstsymmetrie des C-Atoms im Diamantgitter zu ziehen[1]).

In der Würfelfläche des Steinsalzes läßt die kristallographische Mindestsymmetrie eine Verschiedenheit der Richtungen der Würfelkanten und der Flächendiagonale zu. Für das sichtbare Licht konnte H. A. Lorentz die von der Atomanordnung herrührende Anisotropie nachweisen[2]). Im Falle einer Anisotropie des Atoms selbst, also bei Vorhandensein der Symmetrie O_h, könnte man eine verschiedene Intensität der Röntgenstrahlenreflexion erwarten, je nachdem der elektrische Vektor in der einen oder anderen Richtung liegt, während der Vektor senkrecht zur betrachteten Fläche keinen Beitrag zum Unterschied geben könnte. Es wurde deshalb linear polarisiertes, monochromatisches Röntgenlicht so reflektiert, daß der elektrische Vektor die Richtung der Würfelkanten

---

[1]) Vgl. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 177. Berlin 1923.

[2]) Proceedings Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam **24**, 333. 1922, Nr. 6/7.



hatte, und die Intensität ioniometrisch gemessen, dann der Kristall um 45^0 gedreht und wiederum die Reflexionsintensität bestimmt. Um etwaige Kristallfehler oder beim Drehen etwa veränderte Neigung zu eliminieren, wurde beide Male der Kristall durch den ganzen Bereich der Reflexion

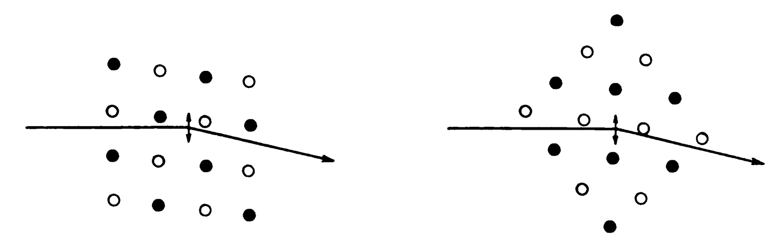


Fig. 1. Lagen der reflektierenden Netzebenen in den Strahlen und dem elektrischen Vektor (perspektivisch).

langsam durchgedreht und die Gesamtintensität gemessen, ferner der Kristall mehrmals neu justiert. Die Intensitäten waren bei einer Meßgenauigkeit von etwa 1 Proz. gleich. Die wahre Symmetrie der Ionen übertrifft also die geforderte Mindestsymmetrie.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.

Die Kopplungsmöglichkeiten der Quantenvektoren im Atom.

Von **S. Goudsmit** und **G. E. Uhlenbeck** in Leiden.

(Eingegangen am 27. November 1925.)

An einem einfachen Beispiel werden formell die verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten der Landéschen Quantenvektoren untersucht. Die g-Formeln werden berechnet. Das Verzweigungsprinzip bekommt eine einfache Interpretation.

§ 1. Bezeichnungen. Im Anschluß an Pauli[1]) kann man jedem Elektron in einem Atom die Quantenvektoren R und K zuordnen[2]). Im ganzen Atom setzen sich im allgemeinen die R der Elektronen zusammen zu einer Resultante, welche wir $\overline{R}$ nennen werden, während die K zusammen die Resultante $\overline{K}$ bilden[3]). Die totale Resultante von allen R und K, also die Resultante von $\overline{R}$ und $\overline{K}$, bezeichnen wir mit $\overline{J}$.

Es können aber beim Aufbau des Atoms noch andere Möglichkeiten auftreten, wovon wir einige in dieser Arbeit besprechen werden.

Wir denken uns der Einfachheit halber ein Ion, das die Quantenvektoren R_1 und K_1[4]) trägt, und fügen ein Elektron mit den Vektoren R_2 und K_2[5]) hinzu. Das ganze Atom denken wir uns in einem äußeren Magnetfelde.

Die Vektoren R_1, K_1, R_2 und K_2 können nun auf viele verschiedene Weisen miteinander gekoppelt sein. Wenn zwei dieser Vektoren gekoppelt sind und also eine Resultante bilden, werden wir sie in der folgenden Liste zwischen ( ) setzen. Für die Kopplung dieser Resultante mit einem dritten Vektor oder einer anderen Resultante werden wir { } und schließlich noch [ ] benutzen.

---

1) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

2) S. Goudsmit, ebenda **32**, 794, 1925; W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925; F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

3) In anderen Publikationen wird $\overline{K}$ oft mit l oder L bezeichnet.

4) Vgl. S. 622.

5) Wir wählen die Hauptquantenzahl n des Elektrons so, daß wir die Paulischen Grundtermbeschränkungen nicht zu berücksichtigen brauchen.



Solange man über die Bedeutung von R und K nichts sicheres weiß, sollte man eigentlich alle möglichen Kopplungen betrachten. Wir werden uns jedoch nur auf die folgenden beschränken:

1. $\{(R_1 K_1)(R_2 K_2)\}$
2. $[\{(R_1 K_1) R_2\} K_2]$
3. $\{(R_1 R_2)(K_1 K_2)\}$
4. $[\{(R_1 R_2) K_1\} K_2]$
5. $(R_1 K_1)(R_2 K_2)$
6. $(R_1 K_1) R_2 K_2$
7. $\{(R_1 K_1) R_2\} K_2$
8. $(R_1 R_2)(K_1 K_2)$
9. $(R_1 R_2) K_1 K_2$
10. $\{(R_1 R_2) K_1\} K_2$
11. $R_1 R_2 K_1 K_2$

Im folgenden werden wir die Resultanten $(R_1 K_1)$ und $(R_2 K_2)$ mit J_1 bzw. J_2 bezeichnen. $(R_1 R_2)$ und $(K_1 K_2)$ nennen wir, wie oben schon angegeben ist, $\bar{R}$ und $\bar{K}$. Weiter bezeichnen wir die Resultante $\{(R_1 K_1) R_2\}$ oder $\{J_1 R_2\}$ mit R' und $\{(R_1 R_2) K_1\}$ oder $(\bar{R} K_1)$ mit R''.

Unter $g(J_1)$, $g(\bar{J})$ usw. verstehen wir den Landéschen Aufspaltungsfaktor g, welcher zum Vektor J_1 bzw. $\bar{J}$ usw. gehört.

Wir werden hauptsächlich die g-Werte für die verschiedenen Fälle betrachten, es wird aber prinzipiell nicht schwierig sein, z. B. auch die Kronigschen Intensitätsformeln[1]) und die Landésche Intervallregel auf diese Fälle auszudehnen.

Alle Vektoren sind in der Landéschen Normierung angegeben, d. h. wenn ein Vektor Z aus den Vektoren X und Y zusammengesetzt ist, so sind seine Werte beschränkt durch die Formel

$$|X - Y| + \tfrac{1}{2} \leq Z \leq X + Y - \tfrac{1}{2}.$$

Der Aufspaltungsfaktor $g(Z)$ berechnet sich dann nach der Formel[2]):

$$g(Z) = \frac{Z^2 - \frac{1}{4} + X^2 - Y^2}{2\left(Z^2 - \frac{1}{4}\right)} g(X) + \frac{Z^2 - \frac{1}{4} - X^2 + Y^2}{2\left(Z^2 - \frac{1}{4}\right)} g(Y).$$

In unseren Betrachtungen nehmen wir als gegeben an die Werte von R_1, K_1, R_2, K_2 und weiter, daß

$$g(R_1) = g(R_2) = 2$$

und

$$g(K_1) = g(K_2) = 1.$$

§ 2. Die verschiedenen Fälle.

1. $\{(R_1 K_1)(R_2 K_2)\} = (J_1 J_2)$.

Das $J_1 = (R_1 K_1)$ des Ions bildet mit dem $J_2 = (R_2 K_2)$ des Elektrons die totale Resultante $\bar{J}$. Dies bedeutet, daß die Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron so klein ist, daß hierdurch die Kopplungen von R_1

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, und **33**, 261, 1925.

[2]) E. Back und A. Landé. Zeemaneffekt und Multiplettstruktur, § 9.

mit K_1 und von R_2 mit K_2 nicht zerstört werden. Das äußere Feld ist schwach, da J_1 und J_2 noch gekoppelt sind.

Die g-Werte berechnen sich für diesen Fall aus den folgenden Formeln:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + J_1^2 - J_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(J_1) + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - J_1^2 + J_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(J_2),$$

worin:

$$g(J_1) = \frac{J_1^2 - \frac{1}{4} + R_1^2 - K_1^2}{2(J_1^2 - \frac{1}{4})} g(R_1) + \frac{J_1^2 - \frac{1}{4} - R_1^2 + K_1^2}{2(J_1^2 - \frac{1}{4})} g(K_1)$$

$$= 1 + \frac{J_1^2 - \frac{1}{4} + R_1^2 - K_1^2}{2(J_1^2 - \frac{1}{4})}$$

ebenso:

$$g(J_2) = 1 + \frac{J_2^2 - \frac{1}{4} + R_2^2 - K_2^2}{2(J_2^2 - \frac{1}{4})}.$$

Diese g-Werte sind von einem von uns schon früher veröffentlicht [1].

2. $[\{(R_1 K_1) R_2\} K_2] = \{(J_1 R_2) K_2\} = (R' K_2)$.

In diesem Falle hat die Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron die Kopplung zwischen R_2 und K_2 des Elektrons durchbrochen, während R_1 und K_1 des Ions noch gekoppelt sind. Das R_2 des Elektrons ist mit dem J_1 des Ions zu einer Resultante R' gekoppelt. Die totale Resultante $\bar{J}$ ist jetzt aus R' und K_2 des Elektrons zusammengesetzt und durchläuft also die Werte:

$$|R' - K_2| + \tfrac{1}{2} \leq \bar{J} \leq R' + K_2 - \tfrac{1}{2}.$$

Das äußere Feld ist wieder schwach.

Das Verzweigungsprinzip von Landé und Heisenberg [2] bekommt jetzt eine einfache Bedeutung, denn R' hat die Werte

$$|J_1 - R_2| + \tfrac{1}{2} \leq R' \leq J_1 + R_2 - \tfrac{1}{2},$$

und da für ein Elektron $R_2 = 1$, ist also

$$R' = J_1 \pm \tfrac{1}{2},$$

d. h. die R'-Werte des Atoms sind um $\frac{1}{2}$ größer und kleiner als die J_1-Werte des Ions.

Wie wir sehen werden, liefert dieser Fall für Neon die bekannte Beschreibung des Spektrums als eines Einfach-Triplett-Triplett-Quintett-Systems [3].

---

[1]) S. Goudsmit, Naturw. **13**, 1090, 1925; Physica **5**, 419, 1925.
[2]) A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.
[3]) A. Landé, ebenda **17**, 292, 1923.

Die g-Werte findet man aus den Formeln:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + R'^2 - K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(R') + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - R'^2 + K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 1,$$

worin:

$$g(R') = \frac{R'^2 - \frac{1}{4} + J_1^2 - R_2^2}{2(R'^2 - \frac{1}{4})} g(J_1) + \frac{R'^2 - \frac{1}{4} - J_1^2 + R_2^2}{2(R'^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2$$

und $g(J_1)$ wie oben.

Für Neon liefern diese Formeln die von Hund[1]) auf andere Weise berechneten g-Werte.

3. $\{(R_1 R_2)(K_1 K_2)\} = (\bar{R}\bar{K})$

Die Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron ist groß, R_1 ist mit R_2 und K_1 mit K_2 gekoppelt. Das ganze Symbol ist eingeklammert, also ist das äußere Feld wieder schwach. Dies ist der bekannteste Fall, es liefert die sogenannten „normalen“ Multipletts. Für diesen Fall gelten auch die Kronigschen Intensitätsformeln. Fast alle bis jetzt analysierten Spektren zeigen den hier zugehörigen Typus.

Als g-Formel ergibt sich:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + \bar{R}^2 - \bar{K}^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(\bar{R}) + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - \bar{R}^2 + \bar{K}^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(\bar{K}),$$

worin:

$$g(\bar{R}) = \frac{\bar{R}^2 - \frac{1}{4} + R_1^2 - R_2^2}{2(\bar{R}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2 + \frac{\bar{R}^2 - \frac{1}{4} - R_1^2 + R_2^2}{2(\bar{R}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2 = 2,$$

ebenso:

$$g(\bar{K}) = 1.$$

Also bekommt man in diesem Falle einfach die Landésche Formel

$$g(\bar{J}) = 1 + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + \bar{R}^2 - \bar{K}^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})}.$$

4. $[\{(R_1 R_2) K_1\} K_2] = \{(\bar{R} K_1) K_2\} = (R'' K_2)$.

Jetzt ist K_1 mit $\bar{R}$ gekoppelt und bildet die Resultante R''. Wieder ist das äußere Feld schwach. Dieser Fall zeigt Ähnlichkeit mit dem unter 2. Auch hier findet man für Neon die Darstellung dieses Spektrums als eines Einfach-Triplett-Triplett-Quintettsystems. Die g-Formel liefert aber jetzt die Werte, welche auf ganz andere Weise schon früher von Landé[2]) berechnet sind.

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 308, 1925.

[2]) A. Landé, Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925.

Als g-Formel findet man:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + R''^2 - K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(R'') + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - R''^2 + K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 1,$$

worin:

$$g(R'') = \frac{R''^2 - \frac{1}{4} + \bar{R}^2 - K_1^2}{2(R''^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2 + \frac{R''^2 - \frac{1}{4} - \bar{R}^2 + K_1^2}{2(R''^2 - \frac{1}{4})} \cdot 1.$$

5. bis 11. Die übrigen Fälle entstehen aus den vorhergehenden dadurch, daß das äußere Feld anwächst und allmählig die Kopplungen zerstört. Die nicht mehr gekoppelten Vektoren stellen sich unabhängig voneinander in das äußere Feld ein, man bekommt also einen Paschen-Backeffekt. Wir brauchen hier nur ein Beispiel zu besprechen und wählen hierfür:

6. $(R_1 K_1) R_2 K_2 = J_1 R_2 K_2$.

Die drei Vektoren J_1, R_2 und K_2 haben auf die Feldrichtung die Projektionen $m(J_1)$, $m(R_2)$ und $m(K_2)$. Die magnetische Energieänderung ist dann

$$m\, g_{\text{stark}} = m(J_1) \cdot g(J_1) + m(R_2) \cdot 2 + m(K_2) \cdot 1,$$

und die totale Projektion ist

$$m = m(J_1) + m(R_2) + m(K_2).$$

Dies ist gerade der Fall, welchen Pauli [1]) beim Neon betrachtet hat.

Bei gegebenen Werten von R_1, K_1, R_2, K_2 geben alle Schemata mit und ohne äußeres Magnetfeld dieselbe Anzahl von Zuständen und dieselben Werte des Totalvektors $\bar{J}$. Wenn man nur auf diese achtet, kann man also zur Beschreibung jedes Spektrums alle vier Schemata gebrauchen. Diesem Umstand verdankt gerade das Verzweigungsprinzip seine allgemeine Gültigkeit, obwohl es eigentlich nur innerhalb des zweiten Schemas gilt.

Auch die Summen der g-Werte der Terme, welche bei gegebenen R_1, K_1, R_2, K_2 dasselbe $\bar{J}$ haben, sind in allen vier Schemata die gleichen.

Welches Schema für bestimmte Spektralterme das richtige ist, müssen uns dann die quantitativen Ergebnisse, wie g-Werte, Intensitäten und Intervallverhältnisse lehren.

Auch wird es vorkommen können, daß keines der Schemata genau gilt, denn ebensogut wie es ein Übergangsgebiet zwischen dem gewöhnlichen anomalen Zeemaneffekt und dem Paschen-Backeffekt gibt,

---

[1]) Veröffentlicht bei F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 296, 1925.

wird es auch Übergänge zwischen den verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten geben.

Man beachte weiter, daß wir der Einfachheit halber für das Ion in unseren Überlegungen das dritte Schema als gültig angenommen haben. Die Vektoren R_1 und K_1 sind also eigentlich die $\bar{R}$ und $\bar{K}$ des Ions.

Wir werden im folgenden einige Anwendungen besprechen.

§ 3. Die Spektren erster Stufe. Man bekommt ein Spektrum erster Stufe, wenn der Zustand des Ions, worauf sich das Spektrum aufbaut, einfach ist. Das ist der Fall, wenn $R_1 = \frac{1}{2}$ oder $K_1 = \frac{1}{2}$, also wenn der betreffende Term des Ions zu einem Einfachsystem gehört oder ein S-Term ist. Bei den bis jetzt bekannten Spektren erster Stufe ist immer das letztere der Fall.

Diese Zustände haben noch eine besondere Eigenschaft; ihre magnetische Aufspaltung ist in einem schwachen Felde (R_1 und K_1 gekoppelt) genau dieselbe wie in einem starken Felde (R_1 und K_1 unabhängig).

Nehmen wir als Beispiel die Spektren der Erdalkalien. Das Ion ist alkaliähnlich und befindet sich im Grundzustand, also

$$R_1 = 1, \qquad K_1 = \tfrac{1}{2}.$$

Wir fügen als Beispiel ein p-Elektron hinzu:

$$R_2 = 1, \qquad K_2 = \tfrac{3}{2}.$$

1. Wenden wir an

$$\{(R_1 K_1)(R_2 K_2)\} = (J_1 J_2),$$

so finden wir:

$$|R_1 - K_1| + \tfrac{1}{2} \leq J_1 \leq R_1 + K_1 - \tfrac{1}{2}, \quad \text{also} \quad J_1 = 1$$

$$|R_2 - K_2| + \tfrac{1}{2} \leq J_2 \leq R_2 + K_2 - \tfrac{1}{2}, \quad \text{also} \quad J_2 = 2 \text{ und } 1.$$

Weiter gilt:

$$|J_1 - J_2| + \tfrac{1}{2} \leq \bar{J} \leq J_1 + J_2 - \tfrac{1}{2}, \quad \text{also} \quad \bar{J} = 2\tfrac{1}{2}, 1\tfrac{1}{2}, 1\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}.$$

Dies sind in der Tat die J-Werte der Erdalkali-p-Terme. Für die zugehörigen g-Werte findet man aber

$$g(2\tfrac{1}{2}) = \tfrac{3}{2}, \quad g(1\tfrac{1}{2}) = \tfrac{7}{6}, \quad g(1\tfrac{1}{2}) = \tfrac{8}{6}, \quad g(\tfrac{1}{2}) = \tfrac{0}{0}.$$

Die Werte $g(2\frac{1}{2})$ und $g(\frac{1}{2})$ stimmen mit der Erfahrung überein, von den beiden Werten $g(1\frac{1}{2})$ stimmt aber nur die Summe, beobachtet ist immer

$$g(1\tfrac{1}{2}) = \tfrac{3}{2}\,(^3P_1) \quad \text{und} \quad g(1\tfrac{1}{2}) = 1\,(^1P_1).$$

2. Versuchen wir jetzt

$$[\{(R_1 K_1) R_2\} K_2] = \{(J_1 R_2) K_2\} = (R' K_2).$$



Für R' finden wir die Werte:

$$|J_1 - R_2| + \tfrac{1}{2} \leq R' \leq J_1 + R_2 - \tfrac{1}{2}, \quad \text{also} \quad R' = \tfrac{3}{2} \text{ und } \tfrac{1}{2}\cdot$$

Dies liefert also richtig den Aufbau des Erdalkalispektrums aus einem Triplett und einem Einfachsystem und liefert daher auch die richtigen Intensitäten und Intervallverhältnisse. Die g-Werte stimmen aber wieder mit der Erfahrung überein.

3. Das Symbol
$$\{(R_1 R_2)(K_1 K_2)\} = (\bar{R} \bar{K})$$
ist schon mehrfach an anderen Stellen[1]) behandelt worden. Es liefert außer der richtigen Einteilung in ein Triplett- und ein Einfachsystem die richtigen Intensitäten, Intervalle und auch die richtigen g-Werte.

4. Der vierte Fall
$$[\{(R_1 R_2) K_1\} K_2]$$
liefert für diese Spektren erster Stufe, für welche $K_1 = \frac{1}{2}$, Resultate, welche mit dem Vorhergehenden vollkommen identisch sind.

§ 4. **Das Neonspektrum.** Die Terme dieses Spektrums, wovon bis jetzt die g-Werte[2]) bekannt sind, scheinen gerade solch einen der oben genannten Zwischenfälle zu bilden. Die g-Werte nähern sich teilweise den aus einem und teilweise den aus einem anderen Schema be-

$\bar{J}$	Schema 1		Schema 3	Schemata 2 u. 4		g-Werte					Paschen
	J_1	J_2		K_2	R' u. R''	Schema 1	Schema 2	Schema 3	Schema 4	Beob.	
$\frac{1}{2}$	1	1	$^3P_0$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	s_3
$\frac{3}{2}$	1	1	$^3P_1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	1,33	1,33	1,50	1,50	1,46	s_4
$\frac{3}{2}$	2	1	$^1P_1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	1,17	1,17	1,00	1,00	1,03	s_2
$\frac{5}{2}$	2	1	$^3P_2$	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	s_5
$\frac{1}{2}$	1	1	$^3P_0$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	p_3
$\frac{3}{2}$	1	2	$^3P_1$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	1,50	1,17	1,50	1,00	1,34	p_2
$\frac{3}{2}$	1	1	$^3D_1$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,67	1,00	0,50	1,00	0,67	p_7
$\frac{5}{2}$	1	2	$^3D_2$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	1,17	1,17	1,17	1,00	1,23	p_6
$\frac{1}{2}$	2	2	$^1S_0$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	p_1
$\frac{3}{2}$	2	2	$^1P_1$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	1,33	1,08	1,00	1,25	1,00	p_5
$\frac{3}{2}$	2	1	$^3S_1$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	1,50	1,75	2,00	1,75	1,98	p_{10}
$\frac{5}{2}$	2	2	$^3P_2$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	1,33	1,42	1,50	1,42	1,30	p_4
$\frac{5}{2}$	2	1	$^1D_2$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	1,17	1,08	1,00	1,25	1,14	p_8
$\frac{7}{2}$	2	2	$^3D_3$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	p_9

[1]) H. N. Russell and F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925; vgl. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925; F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

[2]) E. Back, Ann. d. Phys. **76**, 317, 1925.



rechneten. Wir geben hier nochmals[1]) eine Zusammenstellung der berechneten und gemessenen g-Werte.

Man beachte aber, daß die Zuordnung dieser g-Werte zueinander teilweise noch willkürlich ist.

Leiden, Instituut voor theoretische Natuurkunde, 20. Nov. 1925.

Nachschrift bei der Korrektur. In der obenstehenden Arbeit haben wir die vorliegenden Fragen nur rein formell behandelt, unabhängig von der physikalischen Bedeutung der benutzten Quantenvektoren. Man kann aber die Schemata auch interpretieren mit der Comptonschen Hypothese des quantisiert rotierenden Elektrons[2]). Nach dieser bezeichnet K den Bahnimpuls, $R\,(=1)$ den Rotationsimpuls des Elektrons und $J\,(=K \pm {}^1/_2)$ die Resultante von R und K.

Nach diesem Modell wird man zum Beispiel das erste Schema $\{(R_1 K_1)(R_2 K_2)\}$, wobei die Wechselwirkung klein sein muß, nur erwarten können, wenn K_2 des hinzugefügten Elektrons genügend groß ist.

Das am häufigsten vorkommende dritte Schema $\{(R_1 R_2)(K_1 K_2)\}$ wird bedeuten, daß die Elektronen einander so nahe kommen, daß ihre Rotationsimpulse sich zueinander einstellen und nicht mehr zu den zugehörigen Bahnimpulsen, welche letzte auch wieder untereinander gekoppelt sind.

Das Modell liefert auch die richtige relative Lage der Terme. Z. B. bei einem einzelnen äußeren Elektron erwartet man, daß das Dublettniveau mit dem größten J auch die größte Energie hat, während die Landésche Vorstellung im Gegensatz zur Erfahrung gerade das Umgekehrte liefert.

Ferner erwartet man bei mehreren äußeren Elektronen, daß bei übrigens gleichen Quantenzahlen das Niveau mit dem größten $\overline{K}$ die kleinste Energie hat. Diese Regel ist schon empirisch von Hund gefunden.

Weil beim Aufbau jedes neue Elektron außer seinem Bahnimpuls auch noch seinen einquantigen Rotationsimpuls mit sich bringt, so bekommt man ohne „Verzweigung“ immer die richtige Anzahl von Niveaus.

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925; S. Goudsmit, Physica **5**, 419, 1925.

[2]) Für die Verwertung dieser Hypothese für Spektralfragen, siehe unsere Notiz in Naturw. 20. Nov. 1925. Wir bedauern sehr, daß wir die Comptonsche Arbeit (Journ. Frankl. Inst. **192**, 145, 1921) dort nicht zitiert haben, weil sie uns erst später bekannt wurde.

Über die Auslöschung der Hg-Resonanzstrahlung in Quecksilberdampf von hohem Druck.

Von **W. Orthmann** und **Peter Pringsheim**.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1925.)

In einem Gemisch von Hg- und Tl-Dampf erscheinen bei Einstrahlung der Hg-Resonanzlinie 2536,7 Å Linien der sensibilisierten Tl-Fluoreszenz auch dann noch, wenn die Hg-Dampfdichte so weit erhöht wird, daß die Hg-Resonanz selbst nicht mehr zur Beobachtung gelangt. Daraus wird geschlossen, daß die Auslöschung der Hg-Resonanz infolge von Erhöhung der Dampfdichte zum mindesten teilweise auf eine Überführung der erregten Atome in den metastabilen Zustand zurückgeht. Da einige der Thalliumlinien selbst bei einem Hg-Dampfdruck von über einer Atmosphäre noch merklich ihre volle Intensität besitzen, während der Tl-Druck nur etwa 0,01 mm beträgt, so müssen die metastabilen Hg-Atome mehr als 10^4 Zusammenstöße mit anderen Hg-Atomen überleben, ohne ihre Erregungsenergie abzugeben.

Wood hat bereits in einer seiner ersten Arbeiten[1]) über die Resonanzstrahlung des Hg gezeigt, daß diese durch Erhöhung der Hg-Dampfdichte im Resonanzgefäß sehr stark geschwächt und schließlich ganz ausgelöscht wird: schon bei $p = 3$ mm (Sättigungsdruck bei 150°) ist die Fluoreszenzhelligkeit gegenüber der bei 100° erreichten maximalen Intensität der Oberflächenfluoreszenz auf die Hälfte, bei 76 mm (250°) auf unter ein Zehntel herabgesunken. Der Druck von 3 mm entspricht dabei durchaus nicht dem wahren „Halbwertsdruck" nach der üblichen Definition, bei dem unter konstant gehaltenen Erregungsverhältnissen der Nutzeffekt des Lumineszenzprozesses, d. h. also das Verhältnis zwischen Leuchthelligkeit und Absorption gegenüber dem optimalen Werte nur noch die Hälfte beträgt; denn einerseits sind bei Steigerung des Hg-Dampfdruckes selbst die Erregungsbedingungen nicht konstant, die Zahl der für den Absorptionsprozeß in Betracht kommenden Atome wächst, und da gleichzeitig die Absorptionslinienbreite zunimmt, so nimmt auch die Menge der pro Zeiteinheit absorbierten Energie zu und wenn keine die Fluoreszenz schwächende Gegenwirkung vorhanden wäre, müßte in gleichem Maße die Intensität der Resonanzstrahlung zunehmen. Andererseits aber ist sicher auch das von Wood photographisch festgelegte Optimum der Oberflächenresonanz nicht dem Optimum des Ökonomiekoeffizienten gleichzusetzen; da der letztere bei niedrigen Drucken in Volumenresonanz sicher $= 1$ angenommen werden muß, kann er mit

[1]) R. W. Wood, Phys. ZS. **10**, 466, 1909.



wachsendem Drucke nur abnehmen, und wenn die Woodschen Photogramme die hellsten Lichtflecken bei 100⁰ aufweisen, so liegt das nur an den eben erwähnten Gründen, die auch bei abnehmendem Nutzeffekt eine größere Absoluthelligkeit zur Folge haben können, sowie an der optischen Justierung, bei der eine aus einer tieferen Schicht herkommende Emission trotz größerer integraler Energie auf der photographischen Platte einen weniger hellen Fleck hervorrufen kann als eine aus einer praktisch unendlich dünnen Schicht stammende. Aus diesen beiden Ursachen ergibt sich, daß der wahre „Halbwertsdruck“ für die Hg-Dampfresonanz noch bei sehr viel niedrigeren Drucken als bei 3 mm Hg-Dampfdruck liegen dürfte; zu einer genaueren Rechnung reichen die vorliegenden experimentellen Ergebnisse nicht aus, es erscheint aber auch eine experimentelle Bestimmung dieses Halbwertsdruckes unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen kaum durchführbar.

Die Herabsetzung der Fluoreszenzhelligkeit bei Zumischung fremder Gase wird im allgemeinen (so bei der Resonanzstrahlung des Na, der Fluoreszenz des J_2- oder Anthracendampfes) in erster Linie darauf zurückgeführt, daß bei einem Zusammenstoß die Energie des primär erregten Moleküls ganz oder teilweise in Erregungsenergie des kollidierenden Moleküls überführt wird. Dagegen scheint die direkte Umsetzung der ganzen Erregungsenergie oder auch nur ihres größten Teiles in kinetische Energie relativ kleine Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Fluoreszenzschwächend wirken daher vornehmlich solche Gaszusätze, deren Atome oder Moleküle Erregungsenergie aufnehmen können, die nur um ein geringes kleiner ist als diejenige des primär angeregten Systems. Dabei kommen als Energieakzeptoren nicht nur optische Erregungsstufen in Betracht, wie sie z. B. in den Fällen sensibilisierter Fluoreszenz eine Rolle spielen, sondern ebenso Ionisation, chemische Veränderungen wie Dissoziation oder Neubildung von Molekülen, und schließlich vermutlich wohl auch Deformationen in den äußeren Elektronenschalen stark elektronegativer Moleküle; denn die Anwesenheit von solchen hat bekanntlich im höchsten Grade die Wirkung, daß die durch Lichtabsorption aufgenommene Energie von den erregten Atomen nicht wieder als Strahlung abgegeben wird, ohne daß man doch bis jetzt unter diesen Umständen über den Verbleib der Energie irgend etwas aussagen kann.

Für die Schwächung der Hg-Resonanzemission durch Erhöhung des Quecksilberdampfdruckes selbst kommt keine dieser Eventualitäten in Betracht, es sei denn, daß man an die Bildung von Hg_2-Molekülen beim Zusammenstoß eines erregten mit einem unerregten Atom denken will. Da-



gegen ist das Hg-Atom bekanntlich dadurch ausgezeichnet, daß energetisch unmittelbar unterhalb seines Resonanz-Erregungsniveaus $2p_2$ sich der durch den Term $2p_3$ charakterisierte metastabile Zustand befindet. Wird durch einen Zusammenstoß ein erregtes Atom unter Entziehung der geringen Energiedifferenz von 0,2 Volt in diesen metastabilen Zustand versetzt, so ist der noch in ihm erhaltene weitaus größere Teil des absorbierten Energiebetrages (4,7 Volt) für die Strahlungsemission endgültig verloren, weil bei Zimmertemperatur Zusammenstöße, bei denen die fehlenden 0,2 Volt aus der kinetischen Energie ersetzt werden könnten, praktisch nicht vorkommen. Somit existiert für die Auslöschung der Hg-Resonanzstrahlung eine mögliche Ursache, die in anderen Fällen, bei der Na-Resonanz etwa, gar nicht in Betracht kommt.

Daß tatsächlich erregte Hg-Atome durch Zusammenstöße in den metastabilen Zustand überführt werden können, ist für die Zumischung von N_2 durch Absorptionsmessungen von Wood[1]), für die Zumischung von Ar und N_2 auf eine etwas indirektere Methode, auf die nachher noch zurückzukommen sein wird, von Donat[2]) gezeigt worden. Über die ungleiche Ausbeute hinsichtlich der Überführung erregter Hg-Atome in den metastabilen Zustand je nach der Natur des zugemischten Gases läßt sich kaum etwas aussagen, solange nicht ein viel reichhaltigeres Versuchsmaterial vorliegt. Dagegen liegt die Annahme sehr nahe, daß die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß besonders groß wird, wenn das stoßende Atom seinerseits ein Hg-Atom ist. Denn dann kann nicht nur das primär erregte Atom, sondern ebensowohl auch durch einen Stoß zweiter Art das ursprünglich unerregte Atom in den metastabilen Zustand gelangen. Wenn dies zutrifft, so wird die Auslöschung der Hg-Resonanz bei Erhöhung des Hg-Dampfdruckes ohne weiteres verständlich.

Um die Richtigkeit dieser Hypothese zu beweisen, brauchten wir nur die Versuche von Cario und Franck[3]) sowie von Donat unter genauer Beibehaltung ihrer Apparatur in etwas anderer Richtung fortzusetzen. Cario und Franck haben ganz natürlich zunächst ihre Versuche über sensibilisierte Tl-Fluoreszenz bei dem Hg-Druck angestellt, bei dem die Intensität der Hg-Resonanzstrahlung selbst ihre größte Helligkeit erreicht, d. h. dem der Temperatur von 100° entsprechenden Sättigungsdruck. Donat hat dann gezeigt, daß durch Ar- oder N_2-Zusatz die

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 774, 1925.
[2]) K. Donat, ZS. f. Phys. **29**, 345, 1924.
[3]) ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922, und **17**, 202, 1923.

Intensität der Hg-Resonanz stark herabgedrückt und eventuell sogar ganz ausgelöscht werden kann, wobei gleichzeitig die sensibilisierten Tl-Linien an Helligkeit im allgemeinen sogar noch zunehmen, und das durch die Bildung metastabiler Hg-Atome infolge der Zusammenstöße gedeutet. Wir haben nun ganz einfach, von einer Wiederholung des Franck-Carioschen Experimentes ausgehend, durch Erhöhung der Temperaturen im Ofen 3 (Fig. 1) den Hg-Dampfdruck im Beobachtungsraum allmählich erhöht, während der Tl-Dampfdruck von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mm (610° im Ofen 2) ebenso wie die Temperatur des Beobachtungsraumes selbst (675° im Ofen 1) konstant gehalten wurde. Dabei zeigte sich, daß auch hier wieder die Emission der Tl-Linien im wesentlichen ungeschwächt erhalten blieb bei einem Hg-Dampfdruck, bei dem die Hg-Resonanz selbst praktisch auf 0 herabsinkt. Zur Erregung diente das Licht einer wassergekühlten Quarz-Hg-Bogenlampe, das auf die plane Vorderfläche des

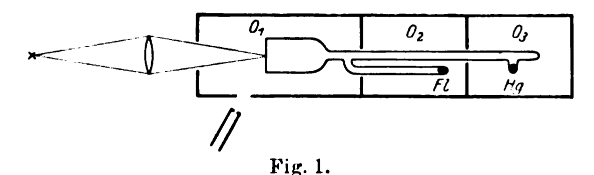


Fig. 1.

hochevakuierten Quarzgefäßes *G* konzentriert war; von den beiden Ansatzrohren dieses Gefäßes enthielt das eine etwas Hg, das andere Tl. Die Fluoreszenzspektra wurden durch eine seitliche Öffnung im Ofen 1 schräg von vorne mit einem kleinen Fuessschen Quarzspektrographen oder mit einem Hilgerschen Glasspektrographen photographiert.

Gerade wie auf den Aufnahmen von Donat verhielten sich bei der Druckerhöhung die einzelnen Linien des Tl-Spektrums nicht ganz gleichmäßig: während die meisten schließlich doch ausgelöscht wurden, behielten einige, vor allem die beiden Linien 3776 und 5351, bis zu Hg-Drucken von über einer Atmosphäre ihre volle Intensität. Auf dem in Fig. 2 mitgeteilten Spektrogramm ist die Linie 3776 durch einen Pfeil gekennzeichnet, die grüne Linie fehlt, weil sie in dem Quarzspektrographen nicht auf der Platte abgebildet wurde; doch wurde ihr ganz gleichartiges Verhalten durch besondere Aufnahme mit dem Glasspektrographen sichergestellt. Die Hg-Dampfdrucke bzw. die entsprechenden Temperaturen im Ofen 3 sind in der Figur angegeben; die Spektra *a* und *b* entsprechen gleichen Bedingungen, nur ist bei *a* die Expositionszeit so lang gewählt, daß möglichst viele der Thalliumlinien auf der Platte erschienen; diese sind zur Unterscheidung von diffus zerstreuten

Linien der erregenden Hg-Strahlung durch weiße Punkte bezeichnet. Die Aufnahmen *b*, *c* und *d* sind dann alle mit wesentlich kürzeren, untereinander gleichen Expositionsdauern erhalten, so daß die Intensitäten einer Linie in den einzelnen Spektren direkt verglichen werden können. In der Aufnahme *d* (360°) beträgt der Druck des Hg-Dampfes über eine Atmosphäre, es muß also ein erregtes Hg-Atom, ehe es zu einer Kollision mit einem Tl-Atom kommt, im Durchschnitt mehr als 10^4 Zusammenstöße mit anderen Hg-Atomen erleiden, ein abermaliger Beweis für die außer-

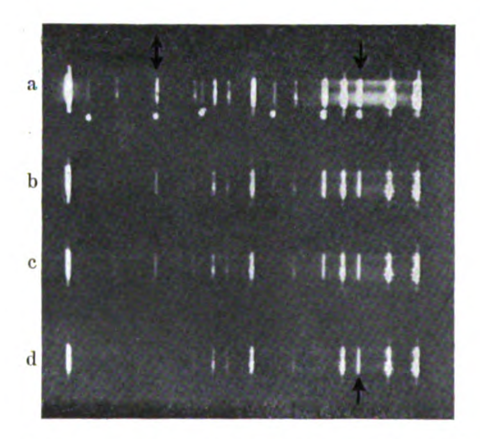


Fig. 2. Thalliumdampfdruck, bei 610° gesättigt, $2 \cdot 10^{-2}$ mm.
Hg-Dampfdruck *a*: 3 mm (150°); *b*: 3,5 mm (155°); *c*: 90 mm (255°); *d*: 800 mm (360°).
Expositionszeit *a*: 70 Min.; *b*: 20 Min.; *c*: 20 Min.; *d*: 20 Min.

ordentliche Unempfindlichkeit der metastabilen Hg-Atome gegen Zusammenstöße, bei denen sie ihre Erregungsenergie nur in der Form kinetischer Energie abgeben können.

Nach den Messungen von H. A. Stuart[1]) beträgt der Halbwertsdruck bei Zumischung von Argon für die Hg-Resonanz 240 mm, d. h. nur 0,2 Proz. aller Zusammenstöße wirken auslöschend auf die erregten Atome: es müßte demgemäß die Zahl der in dem Dampfe enthaltenen metastabilen Atome mit zunehmendem Ar-Partialdruck immer weiter wachsen, selbst wenn nicht jeder Argonzusammenstoß eines erregten Atoms dieses in den metastabilen Zustand überführt, sondern auch andere Auslöschungsursachen existieren. Daß aber die Zahl der metastabilen Atome darum relativ schnell einem Grenzwert zustreben sollte, weil diese gegen wirklich auslöschende Zusammenstöße empfindlicher wären als die normalen

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

erregten Atome, dürfte aus den schon erwähnten Ursachen als ganz ausgeschlossen gelten. Nun erreichen aber nach den von Donat publizierten Kurven alle Linien der sensibilisierten Tl-Fluoreszenz, mit einer einzigen noch zu erwähnenden Ausnahme, bei 40 mm Argondruck ihre größte Helligkeit, um dann konstant zu bleiben oder wieder abzunehmen; also bei einem Drucke, der weit unter dem Halbwertsdruck der Hg-Resonanz liegt. Da bei der Vermehrung der Hg-Dampfmoleküle selbst der Halbwertsdruck, wie wir sahen, höchstwahrscheinlich bei 100° schon überschritten ist, folgt aus Analogie mit den Donatschen Versuchen, daß man eine Helligkeitsvermehrung der Tl-Linien bei weiterer Druckerhöhung nicht mehr zu erwarten hat, was auch mit unseren experimentellen Resultaten übereinstimmt. Somit haben Cario und Franck tatsächlich für ihre Versuche die günstigsten Bedingungen gewählt.

Daß die Tl-Fluoreszenz bei weiterer Vermehrung der Zahl metastabiler Hg-Atome (durch Steigerung des Hg- oder Ar-Druckes) an Intensität nicht mehr gewinnt, kann dann kaum anders erklärt werden, als daß den durch Stöße zweiter Art erregten Tl-Atomen ihrerseits durch Zusammenstöße ihre Energie entzogen wird; das ungleiche Verhalten der verschiedenen Tl-Linien gegenüber der Druckerhöhung hat ja schon Donat durch die ungleiche Empfindlichkeit der einzelnen Erregungszustände des Tl-Atoms gegen Stöße gedeutet. Auch hierin entsprechen in der Hauptsache unsere Resultate den Donatschen. Einer besonderen Erwähnung bedarf noch in dem von Donat mitgeteilten Diagramm (Fig. 4) die auf die Linie 2768 bezügliche Intensitätskurve. Während, wie gesagt, die Kurven für alle Linien nach steilem Anstieg in die Horizontale umbiegen oder allmählich wieder abfallen, zeigt die Intensität der Linie 2768 einen sehr viel langsamer, dafür aber auch bis zu den höchsten Argondrucken immer noch weiter steigenden Verlauf. Die relativ kleine Helligkeit dieser Linie, wenn kein Fremdgas dem Hg-Dampf zugemischt ist, hat nun eine besondere Ursache, die in ihrer starken Reabsorption durch die unerregten Tl-Atome besteht; mit zunehmendem Fremdgasdruck wird die Diffusionsgeschwindigkeit der erregten bzw. metastabilen Hg-Atome immer kleiner, der ganze Prozeß spielt sich in einer immer dünneren Schicht in der Nähe der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes ab und damit ist — allein für diese Linie — mit wachsendem Partialdruck des Argons noch eine zweite Ursache zur Intensitätserhöhung gegeben. Unsere Beobachtungen bei hohen Hg-Dampfdichten lassen diesen Effekt nicht erkennen (Linie 2768 Å ist im obersten Spektrum durch einen Pfeil ↕ markiert), vielmehr bleiben bei den höchsten

Dampfdichten nur mehr die beiden vom Erregungsniveau 2 *s* ausgehenden Linien 3776 und 5351 mit voller Stärke erhalten. Offenbar werden durch die Kollisionen der erregten Tl-Atome mit Hg-Atomen die höheren Erregungsstufen des Tl (3 *d*, 3 *s* usw.; man vergleiche hierzu das Niveauschema bei Donat, Fig. 3) mit weit größerer Wahrscheinlichkeit als durch Ar-Atome in die niedrigste Stufe 2 *s* überführt, von der aus dann die Ausstrahlung der noch restierenden Energie erfolgt.

Wie zum Schlusse noch bemerkt werden mag, wird durch unsere Versuche aufs neue bestätigt, daß das Auftreten selektiver regulärer Reflexion der Resonanzlinie am Hg-Dampf von höherem Drucke nichts mit dem ungefähr gleichzeitigen Verschwinden der Resonanzstrahlung zu tun hat, derart etwa, daß dieses Phänomen bei großer Dampfdichte in jene übergeht. Vielmehr gehen durch die echte „quantenmäßige" Absorption auch bei hohem Drucke die absorbierenden Moleküle in den $2p_2$-Zustand über und die Reemission wird nur infolge der auf den Absorptionsakt folgenden auslöschenden Zusammenstöße unterdrückt; die reguläre Reflexion an der Grenzschicht eines mit Hg-Dampf gefüllten Raumes dagegen gehört zu jenen Erscheinungen, die wie die Dispersion nichts mit vollendeten Quantenübergängen zu tun haben. Sie trägt nur insofern zur Schwächung der für die echten Absorptionsprozesse zur Verfügung stehenden Strahlung bei, als ein Teil des einfallenden Lichtes an der Grenzfläche Quarz-Hg-Dampf zurückgeworfen wird und also nicht weiter in den Dampfraum eindringt. Dieser Bruchteil ist aber bei Dampfdichten, bei denen die Hg-Resonanzstrahlung schon fast ganz ausgelöscht ist, noch sehr klein.

Berlin, Physik. Institut der Universität, November 1925.

Die Lichtzerstreuung in grob dispersen Medien größerer Konzentration.

Von **G. P. Woronkoff** und **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1925.)

Die Frage über die Lichtzerstreuung einzelner Partikeln von verschiedener Größe wurde schon öfter untersucht. Wenn die Konzentration der lichtstreuenden Teilchen genügend groß ist, kann man erwarten, daß jeder gestreute Lichtstrahl immer durch mehrere Partikeln „durchgehen“ muß, bevor er aus dem lichtstreuenden Körper austritt. Dieser Fall wird in der folgenden Arbeit experimentell untersucht. Die Ergebnisse erlauben auch einige theoretische Tatsachen festzustellen.

Die meisten Experimentalarbeiten [1]), in welchen die durch einen dispersen Körper bewirkte Lichtstreuung als Funktion des Ablenkungswinkels Θ untersucht wird, beschäftigen sich mit Fällen, in denen man auf die Sekundärstreuung verzichten kann. Das ist aber nur dann möglich, wenn die Konzentration der lichtstreuenden Teilchen so gering ist, daß die Intensität des gestreuten Lichtes verschwindend klein im Vergleich mit der Intensität des einfallenden Lichtes ist. Bei wachsender Konzentration oder Schichtdicke wird immer ein Fall eintreten, daß die Intensität des gestreuten Lichtes größer als die des einfallenden Lichtes wird [2]). Schließlich kommen wir zu einem solchen Zustand, daß in allen Richtungen nur mehrmals zerstreutes Licht zu beobachten ist. Einen solchen Fall untersucht die vorliegende Arbeit.

Beobachtungsmethode. Die zu untersuchende lichtzerstreuende Schicht, zwischen zwei parallele Glasplatten gebracht, wurde auf einem entsprechenden Halter horizontal in der Höhe von etwa 50 cm über einem Tische befestigt. Diese Schicht wurde mit Hilfe einer 600-HK-„Nitra“-Lampe von oben beleuchtet. Der Einfallswinkel war dabei immer gleich 60°. Unter der lichtstreuenden Schicht war ein optisches Pyrometer von Le Chatelier aufgestellt. Ein totalreflektierendes Prisma vor der Objektivöffnung des Pyrometers war so angebracht, daß man bei entsprechender Lage des Pyrometers und ohne die streuende Schicht den Faden der Lampe sehen konnte. Bei eingeschalteter Schicht entspricht

---

1) Siehe z. B. Hans Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925. oder E. Karrer und U. M. Smith, Journ. Opt. Soc. Amer. **7**, 1211, 1923, wo weitere Literatur angegeben ist.

2) Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 514, 1925.

die neue Lage dem Ablenkungswinkel $\Theta = 0^0$. Das Pyrometer konnte um eine vertikale Achse gedreht und dadurch der Winkel Θ geändert werden. Nach einer bekannten Formel der sphärischen Trigonometrie konnte man Θ leicht bei gegebener Lage des Pyrometers und gegebener Einfallsrichtung des Lichtes ermitteln. Falls die streuenden Teichen der Schicht nicht in Luft, sondern in einem Dispersionsmittel sich befanden, dessen Brechungskoeffizient n_2 von Eins verschieden war, so wurde immer auch die Änderung der Einfalls- und Beobachtungsrichtungen durch Brechung in Betracht gezogen. Bei einer solchen Beobachtungsart blieb die Schichtdicke des streuenden Körpers und der Winkel zwischen der Richtung der austretenden Strahlen und der Glasplatte bei allen Θ konstant. Deshalb konnte man die Helligkeit der streuenden Schicht bzw. die Intensität des gestreuten Lichtes nur als Funktion von Θ annehmen. Die relativen Werte von der Intensität H des gestreuten Lichtes, welche mit Hilfe dieser Methode erhalten sind, sind weiter unten in Tabellen zusammengestellt. Die Intensität des Lichtes, das von einem vollkommen streuenden Milchglase abgelenkt wurde, ist für alle Messungen gleich Eins angenommen. Der relative Beobachtungsfehler beträgt etwa 5 Proz.

Theoreticshe Bemerkung. Wie die weiter unten folgenden Tabellen zeigen, lassen sich die beobachteten Werte von H nach folgender Formel berechnen:

$$H = K e^{-p\Theta} + M. \tag{1}$$

Von dieser Gesetzmäßigkeit ausgehend, kann man annehmen, daß Θ proportional der mittleren Weglänge bzw. der Zahl der Partikeln ist, die der Lichtstrahl trifft, bevor er wieder aus dem Körper in gegebener Richtung austritt [1]). Bei dieser Annahme findet man, daß unter dem Winkel Θ solche Strahlen aus der streuenden Schicht herauskommen, die um Θ, $\Theta + 2n$, $\Theta + 2n.2$ usw. abgelenkt sind. Dagegen ist, wie es experimentell an anderer Stelle [2]) gezeigt ist, die Intensität des durch einen streuenden Körper gegangenen, gestreuten Lichtes proportional e^{-kd}, wo k eine Konstante und d die Weglänge bedeuten.

Von uns ist angenommen, daß $d = c\Theta$ (c eine Konstante); danach erhält man:

$$H = K \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-p(\Theta + n.2\pi)}, \tag{2}$$

wo $p = ck$ und K eine Konstante ist.

[1]) Als Ursache der Ablenkung muß meistenfalls Beugung angenommen werden.
[2]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. 31, 14, 1925.



Nimmt man an, daß

$$K \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-p(\Theta + n \cdot 2\pi)} = M = \text{const}, \tag{3}$$

was mit einer Annäherung erlaubt sein kann, weil Θ im Vergleich mit $n \cdot 2\pi$ klein ist, so erhält man schließlich:

$$H = K e^{-p\Theta} + M_1,$$

also die Formel (1).

Vergrößert sich die Schichtdicke L oder die Konzentration C der dispersen Phase, so muß d kleiner werden, weil die streuenden Teilchen einander näher kommen. Deshalb muß auch bei gegebenen Θ c und entsprechend q kleiner werden. Vergrößert sich der absolute Betrag der Differenz zwischen den Brechungskoeffizienten des Dispersionsmittels n_2 und der dispersen Phase n_1, so muß das wie eine Vergrößerung von C bzw. L wirken. Außerdem wird, je größer C, L oder $(n_1 - n_2)$ ist, um so kleiner die Intensität der direkt einfallenden Strahlen, um so kleiner K. Was M anbetrifft, so muß es bei der Verkleinerung von p wachsen, und bei entsprechender Verkleinerung von K abnehmen. Also kann M in verschiedenen Fällen bei Vergrößerung von C, L oder $(n_1 - n_2)$ wachsen, konstant bleiben, oder auch abnehmen in Abhängigkeit von den optischen Eigenschaften des streuenden Körpers. Alles Gesagte läßt sich noch in folgender Form ausdrücken:

$$\frac{dp}{dL} < 0; \tag{4}$$

$$\frac{dp}{dC} < 0; \tag{5}$$

$$\frac{dp}{d(n_1 - n_2)} < 0; \tag{6}$$

$$\frac{dK}{dL} < 0; \tag{7}$$

$$\frac{dK}{dC} < 0; \tag{8}$$

$$\frac{dK}{d(n_1 - n_2)} < 0. \tag{9}$$

Beobachtungsergebnisse. Folgende Tabellen geben eine Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Werte von H für einige Fälle. Zu den Beobachtungen wurde ein rotes Lichtfilter benutzt, dessen Maximaldurchlässigkeit bei der Wellenlänge $\lambda = 666\,\mathrm{m}\mu$ liegt.



Es ist seltsam, daß auch mattes Glas die optischen Eigenschaften grob disperser und stark konzentrierter Körper aufweist [1]).

Tabelle 1.
Milchglas. $K = 0$; $M = 1{,}00$.

$\theta =$	0,0	11,1	22,1	33,5	43,6	52,4	60,0	65,3	69,3	70,9°
H beob. .	1,00	1,05	1,00	0,98	1,04	0,96	0,98	1,02	0,98	1,02
H ber. .	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Differenz	0,00	+0,05	0,00	−0,02	+0,04	−0,04	−0,02	+0,02	−0,02	+0,02

Tabelle 2
Schreibpapier. $K = 0{,}16$; $p = 0{,}0083$; $M = 0{,}70$.

$\theta =$	0,0	17,2	34,4	51,4	67,8	83,2	97,2	108,8	116,6	120,0°
H beob. .	0,84	0,84	0,84	0,82	0,82	0,77	0,77	0,77	0,71	0,71
H ber. .	0,86	0,84	0,82	0,81	0,79	0,78	0,77	0,76	0,75	0,75
Differenz	−0,02	0,00	+0,02	+0,01	+0,03	−0,01	0,00	+0,01	−0,04	−0,04

Tabelle 3.
Mattes Glas in Luft ($[n_1 - n_2] = 0{,}5$). Fig. 1.
$K = 25$; $p = 0{,}075$; $M = 0{,}4$.

$\theta =$	0,0	8,6	17,2	25,8	34,4	43,0°
H beob.	25,0	14,3	6,9	4,4	2,7	2,1
H ber.	25,4	13,7	7,3	4,0	2,6	1,5
Differenz . . .	− 0,4	+ 0,6	− 0,4	+ 0,4	+ 0,1	+ 0,6

Tabelle 4.
Mattes Glas in Wasser ($[n_1 - n_2] = 0{,}17$). Fig. 1.
$K = 450$; $p = 0{,}5$; $M = 0{,}2$.

$\theta =$	0,0	2,9	6,0	12,7	19,0	25,4	68,7°
H beob. . .	450	131	22	(3,3)	1,25	0,73	0,2
H ber. . .	450	131	22	(1,0)	0,53	0,45	0,2
Differenz .	0	0	0	(+ 2,3)	+ 0,72	+ 0,28	0,0

Tabelle 5.
Mattes Glas in Nelkenöl ($[n_1 - n_2] = 0{,}06$). Fig. 1.
$K = 16150$; $p = 2{,}0$; $M = 0{,}2$.

$\theta =$	0,0	2,7	5,5	10,9	32,3°
H beob.	16 150	73	(13,2)	1,6	0,2
H ber.	16 150	74	(3,0)	0,2	0,2
Differenz	0	− 1	(+ 10,0)	+ 1,4	0,0

[1]) Die Erklärung der Lichtzerstreuung durch einmalige Reflexion und Brechung würde zum Vorherrschen der Reflexion führen, was kaum richtig ist.

Die großen Differenzen, die in den Tabellen 4 und 5 vorkommen, können bei einem so großen Gradienten von J_e nicht von besonderer Be-

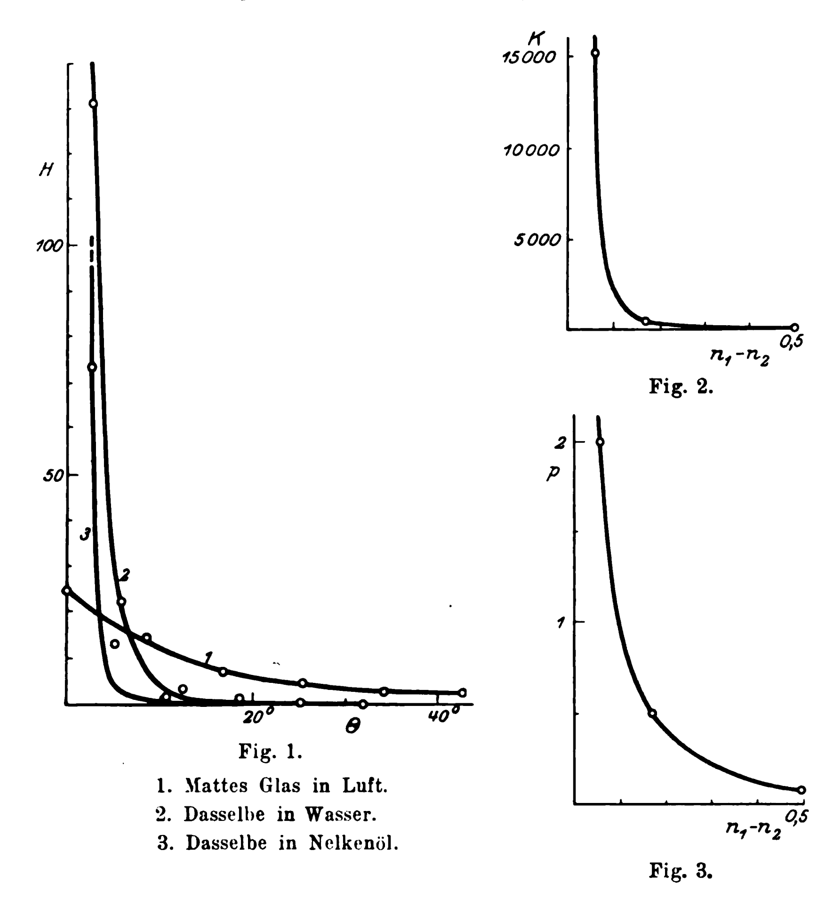


Fig. 1.

1. Mattes Glas in Luft.
2. Dasselbe in Wasser.
3. Dasselbe in Nelkenöl.

Fig. 2.

Fig. 3.

deutung sein. Man sieht auch aus den Tabellen 3, 4 und 5, daß bei der Verkleinerung von $(n_1 - n_2)$ K und p wachsen, was den Formeln (9) und (6) entspricht (Fig. 2 und 3).

Tabelle 6. Milch ($C = 1$). Fig. 4.
$K = 0{,}20$; $p = 0{,}0007$; $M = 0{,}86$.

$\theta =$	0,0	6,0	12,7	25,4	38,0	49,0	60,0	68,7	75,4	81,2°
H beob. .	1,03	1,01	1,07	1,06	1,06	1,02	1,01	1,00	0,93	0,92
H ber. .	1,06	1,05	1,04	1,03	1,01	1,00	0,99	0,98	0,98	0,97
Differenz	−0,03	−0,04	+0,03	+0,03	+0,05	+0,02	+0,02	+0,02	−0,05	−0,05

Tabelle 7.
Milch, mit Wasser verdünnt ($C = {}^1/_8$). Fig. 4.
$K = 2{,}30$; $p = 0{,}012$; $M = 0{,}80$.

$\theta =$	0,0	6,0	12,7	25,4	38,0	49,0	60,0°
H beob. . .	3,03	2,95	2,80	2,63	2,19	2,05	1,83
H ber. . . .	3,10	2,92	2,70	2,49	2,25	2,07	1,92
Differenz . .	– 0,07	+ 0,03	+ 0,10	+ 0,14	– 0,06	– 0,02	– 0,09

Tabelle 8.
Milch, mit Wasser verdünnt ($C = {}^1/_{16}$). Fig. 4.
$K = 92$; $p = 0{,}04$; $M = 0{,}40$.

$\theta =$	0,0	6,0	12,7	25,4	38,0	49,0	60,0	68,7	75,4	81,2
H beob. .	9,60	7,12	6,47	3,62	2,42	1,69	1,33	1,01	0,69	0,63
H ber. .	9,60	7,59	5,95	3,79	2,42	1,69	1,25	0,97	0,84	0,74
Differenz	0,00	–0,47	+0,52	–0,17	0,00	0,00	+0,08	+0,04	–0,15	–0,11

Wie aus den Tabellen 6, 7 und 8 ersichtlich ist, vergrößern sich K und p bei Verkleinerung von C, was die Formeln (8) und (5) bestätigt (Fig. 5 und 6).

Tabelle 9. Seidenpapier (eine Schicht; $[n_1 - n_2] = 0{,}56$). Fig. 7.
$K = 3{,}30$; $p = 0{,}037$; $M = 0{,}70$.

$\theta =$	0,0	8,6	17,2	25,8	34,4	43,0	51,4	59,4	67,8	75,4	90,8	108,8	120,0°
H beob.	4,00	3,43	2,56	2,08	1,66	1,35	1,10	1,02	1,02	0,92	0,85	0,76	0,78
H ber.	4,00	3,10	2,45	1,96	1,62	1,37	1,19	1,06	0,98	0,90	0,80	0,77	0,74
Differenz	0,00	+0,33	+0,11	+0,12	+0,04	–0,02	–0,09	–0,04	+0,04	+0,02	+0,05	–0,01	+0,04

Tabelle 10. Seidenpapier (zwei Schichten). Fig. 7.
$K = 0{,}32$; $p = 0{,}0075$; $M = 0{,}60$.

$\theta =$	0,0	8,6	17,2	34,4	51,4	67,8	83,2	97,2	108,8	120,0°
H beob. .	0,90	0,95	0,83	0,87	0,76	0,74	0,80	0,76	0,71	0,73
H ber. .	0,92	0,90	0,88	0,85	0,82	0,79	0,77	0,75	0,74	0,73
Differenz	–0,02	+0,05	–0,05	+0,02	–0,06	–0,05	+0,03	+0,01	–0,03	0,00

Tabelle 11. Seidenpapier (drei Schichten). Fig. 7.
$K = 0{,}22$; $p = 0{,}006$; $M = 0{,}51$.

$\theta =$	0,0	8,6	17,2	34,4	51,4	67,8	83,2	97,2	108,8	120,0°
H beob. .	0,70	0,74	0,69	0,66	0,67	0,66	0,64	0,64	0,61	0,61
H ber. .	0,73	0,72	0,71	0,69	0,67	0,66	0,64	0,63	0,62	0,61
Differenz	–0,03	+0,02	–0,02	–0,03	0,00	0,00	0,00	+0,01	–0,01	0,00

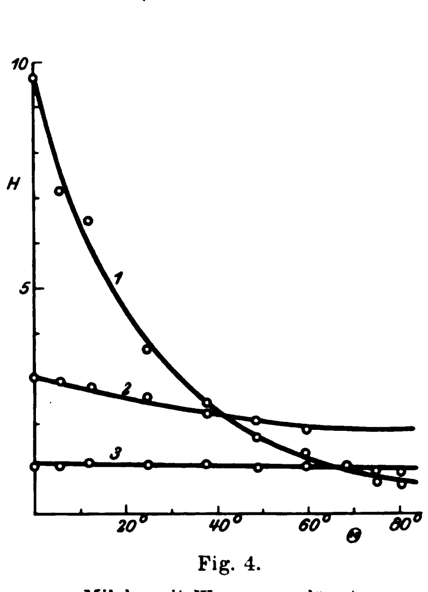


Fig. 4.
Milch, mit Wasser verdünnt.
1. $C = {}^1/_{16}$. 2. $C = {}^1/_8$. 3. $C = 1$.

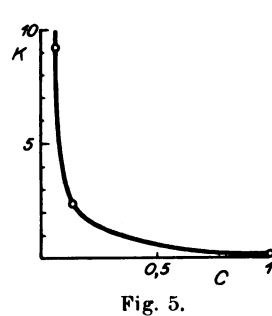


Fig. 5.

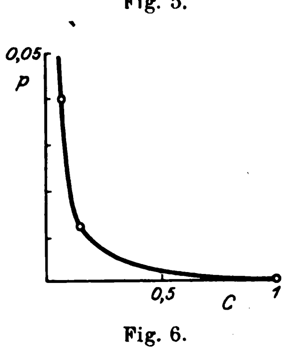


Fig. 6.

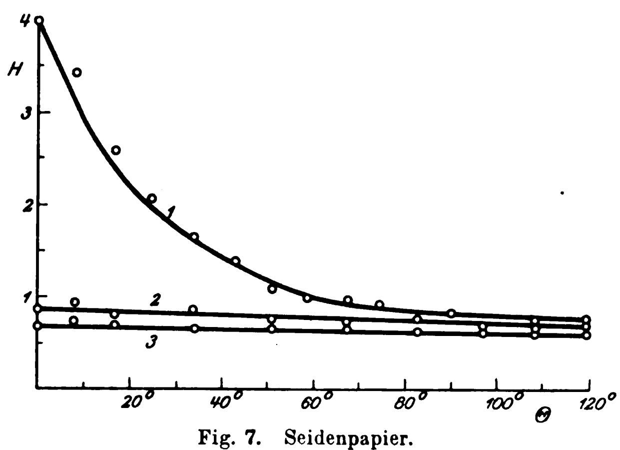


Fig. 7. Seidenpapier.
1 eine Schicht, 2 zwei Schichten, 3 drei Schichten.

Wie aus den Tabellen 9, 10 und 11 zu sehen ist, nehmen K und p mit wachsendem L bzw. Schichtzahl ab, gemäß den Beziehungen (7) und (4) (Fig. 8 und 9).

Tabelle 12. Seidenpapier in Wasser ($[n_1 - n_2] = 0{,}23$).
$K = 103$; $p = 0{,}17$; $M = 0{,}38$.

$\theta =$	0,0	6,0	12,7	25,4	38,0	49,0	60,0	68,7	75,4	81,2°
H beob. .	103	36,3	(4,8)	3,0	1,52	0,93	0,64	0,49	0,39	0,38
H ber. .	103	36,7	(12,2)	1,8	0,56	0,41	0,39	0,38	0,38	0,38
Differenz	0	− 0,4	(−7,4)	+1,2	+0,96	+0,52	+0,25	+0,11	+0,01	0,00

Tabelle 13. Seidenpapier in Ricinusöl ($[n_1 - n_2] = 0{,}08$).
$K = 2080$; $p = 0{,}78$; $M = 0{,}26$.

$\theta =$	0,0	5,6	11,1	22,3	33,8	44,0	52,9	60,6°
H beob. .	2080	26,0	(3,4)	1,29	0,57	0,40	0,31	0,26
H ber. .	2080	28,0	(0,66)	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Differenz	0	− 2,0	(+2,84)	+1,03	+0,31	+0,14	+0,05	0,00

Obwohl in einzelnen Fällen größere Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten zu bemerken sind, ersieht man doch

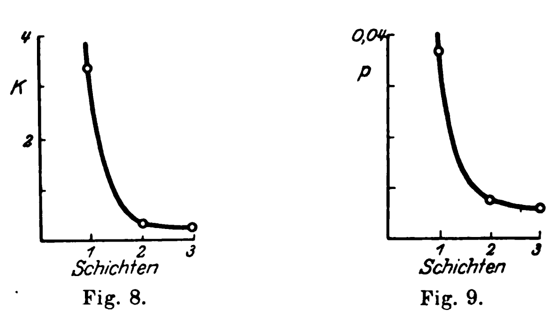


Fig. 8. Fig. 9.

aus den Tabellen 9, 12 und 13, daß im allgemeinen die Formeln (1), (6) und (9) auch hier bestätigt werden.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Es wird eine Methode beschrieben, die Intensität des in verschiedenen Richtungen von einem optisch-inhomogenen Körper gestreuten Lichtes zu messen.

2. Es werden empirische Gesetzmäßigkeiten festgestellt, die den Zusammenhang zwischen der Intensität des gestreuten Lichtes, dem Ablenkungswinkel und den optischen Eigenschaften des betreffenden Körpers ausdrücken und mit den Beobachtungsergebnissen übereinstimmen.

3. Diese empirischen Gesetzmäßigkeiten erlauben auch eine theoretische Deutung, welche zu der Annahme führt, daß die mittlere Weglänge, die jeder Strahl im Körper durchläuft, dem Ablenkungswinkel dieses Strahles von der Primärrichtung proportional ist.

Moskau, Laboratorium für Physik der Farben und Farbstoffe, Plechanoff-Institut für Volkswirtschaft, November 1925.

Über die gequantelte Bewegung eines zweiatomigen Moleküls im Kramersschen Molekülmodell.

Von **Erik Hallén** in Uppsala.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1925.)

Es wird die Molekülbewegung in engem Anschluß an zwei Abhandlungen von Kramers[1]) und von Kramers und Pauli[2]) erörtert. Dabei wird gezeigt, daß der Grund nicht stichhaltig ist, nach welchem diese Verfasser alle anderen Bewegungen des zweiatomigen Moleküls als die Rotation um eine feste Achse verwerfen. Es dürfte vielmehr unter gewissen Umständen auch eine Bewegung stattfinden können, bei welcher die Ebene durch das Elektronenimpulsmoment und die Molekülachse um diese volle Umläufe macht. Die Energie als Funktion der Quantenzahlen wird für diesen Fall berechnet. Sie zeigt einen komplizierteren Verlauf als in dem von Kramers und Pauli als einzigen angegebenen Falle. Eine Prüfung an experimentellem Material ist nicht vorgenommen worden[3]).

Das Molekülmodell Kramers' besteht bekanntlich aus einem starren Körper, in dessen Innerm sich ein symmetrischer Kreisel bewegt. Kramers zeigt in einfacher Weise, daß das resultierende Impulsmoment in einem körperfesten Koordinatensystem die Schnittkurve einer Kugel mit einem Ellipsoid beschreibt. Von den Quantenbedingungen besagt die erste, daß das resultierende Impulsmoment J ein ganzes Vielfaches von $h/2\pi$ ist, die zweite, daß die auf der Kugel abgeschnittene Fläche ein ganzes Vielfaches von Jh ist.

Da es eine oder zwei Schnittlinien geben kann, so gibt es verschiedene Bewegungsmöglichkeiten. Es dürfte hier nicht unnötig sein, hervorzuheben, daß nach den Prinzipien der Quantentheorie jede Bewegungsart für sich gequantelt werden muß. Die Quantenzahlen allein legen die Bewegung und damit die Energie nicht eindeutig fest.

Kramers und Pauli[4]) benutzen das Kramerssche Modell für die Deutung der Bandenspektren zweiatomiger Moleküle. Dabei finden die Verfasser, daß, weil die eine Achse des Ellipsoids sehr kurz ist, die abgeschnittene Fläche sehr klein sein muß, und daher wegen der zweiten Quantenbedingung nur Null sein kann. Dies bedeutet, daß die einzige Bewegung, die bei dem zweiatomigen Molekül zulässig wäre, eine reine Rotation um die Impulsachse ist. Es wurde aber von Faxén (Privat-

[1]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 343, 1923.

[2]) H. A. Kramers und W. Pauli jr., ebenda **13**, 351, 1923.

[3]) Vergl. jedoch Zusatz am Ende.

[4]) A. a. O. S. 355.



mitteilung) darauf hingewiesen, daß der Beweis nur dann gültig ist, wenn es nur eine Schnittkurve zwischen der Kugel und dem Ellipsoid gibt. Wenn das Ellipsoid die Kugel durchschneidet, kommt es auf die Fläche an, die eine der beiden Schnittkurven von der Kugel abschneidet, und diese ist jetzt kein schmaler Streifen, sondern eine Kalotte, die nicht klein sein muß. In dem vorliegenden Aufsatz wird dieser von Kramers und Pauli nicht beachtete Fall, in dem das Ellipsoid die Kugel durchschneidet, behandelt.

Mit Kramers benutzen wir folgende Bezeichnungen:

A, B, C Hauptträgheitsmomente von Körper + Kreisel,

D Trägheitsmoment des Kreisels (für alle Achsen durch den Schwerpunkt gleich),

τ_1, τ_2, τ_3 Richtungskosinusse der Achse des Kreisels in bezug auf A, B, C,

p, q, r Komponenten der Winkelgeschwindigkeit des Körpers in bezug auf A, B, C,

J Gesamtimpulsmoment von Körper + Kreisel,

P, Q, R Komponenten von J bezogen auf A, B, C,

S die mit seiner Achse parallele konstante Komponente des Impulsmomentes des Kreisels,

$$S_1 = S\tau_1, \quad S_2 = S\tau_2, \quad S_3 = S\tau_3,$$

T kinetische Energie von Körper + Kreisel.

Nach Kramers[1]) gilt:

$$P^2 + Q^2 + R^2 = J^2 \tag{1}$$

$$\frac{P^2}{2A} + \frac{Q^2}{2B} + \frac{R^2}{2C} + \frac{1}{2}\,\frac{\left(\frac{S}{D} - \frac{P\tau_1}{A} - \frac{Q\tau_2}{B} - \frac{R\tau_3}{C}\right)^2}{\frac{1}{D} - \frac{\tau_1^2}{A} - \frac{\tau_2^2}{B} - \frac{\tau_3^2}{C}} = T \tag{2}$$

Aus der letzten Gleichung ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{(P-S_1)^2}{2A} + \frac{(Q-S_2)^2}{2B} + \frac{(R-S_3)^2}{2C} \\ &\quad + \frac{1}{2}\,\frac{\left(\frac{P-S_1}{A}\tau_1 + \frac{Q-S_2}{B}\tau_2 + \frac{R-S_3}{C}\tau_3\right)^2}{\frac{1}{D} - \frac{\tau_1^2}{A} - \frac{\tau_2^2}{B} - \frac{\tau_3^2}{C}} = T - \frac{S^2}{2D} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

[1]) A. a. O. S. 344, 345.

Diese Größe $T - \frac{S^2}{2D} = E$ betrachten wir als „Molekülenergie", obwohl sie auch Bewegungsenergie der Elektronen enthält. Kramers und Kramers und Pauli benutzen nur die drei ersten Glieder dieses Ausdrucks. Dies ist berechtigt im drei- und mehratomigen Falle, wo D neben A, B und C vernachlässigt werden kann, und im Rotationsfall des zweiatomigen Moleküls, wo $Q - S_2 = 0$ und $R - S_3$ sehr klein sind, dagegen nicht im allgemeinen für das zweiatomige Molekül, wo D neben C nicht vernachlässigt werden darf, wenn C das Trägheitsmoment um die Molekülachse ist.

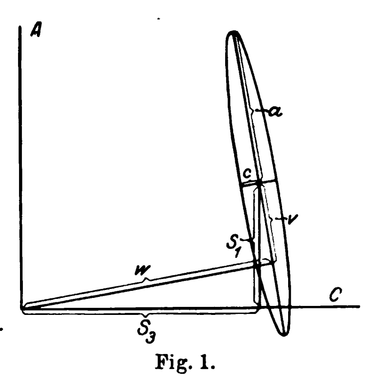


Fig. 1.

Betrachten wir jetzt den Fall, in dem das Ellipsoid (2) die Kugel (1) durchschneidet. Um die Energie E einer gequantelten Bewegung zu berechnen, haben wir die abgeschnittene Kugelfläche zu suchen und gleich einem ganzen Vielfachen von $J.h$ zu setzen. Wie dies ganz allgemein durchzuführen ist, hat Kramers[1]) angedeutet. Hier können wir jedoch einfacher vorgehen. Wir setzen nach Kramers und Pauli[2]) $\tau_2 = 0$, $A = B$ und erhalten aus (3)

$$E = \frac{(P - S_1)^2}{2A} \cdot \frac{C - D\tau_3^2}{C - D\tau_3^2 - C\frac{D}{A}\tau_1^2} + \frac{Q^2}{2B}$$

$$+ \frac{(R - S_3)^2}{2C} \cdot \frac{C - C\frac{D}{A}\tau_1^2}{C - D\tau_3^2 - C\frac{D}{A}\tau_1^2} + \frac{D}{A} \cdot \frac{(P - S_1)(R - S_3)}{C - D\tau_3^2 - C\frac{D}{A}\tau_1^2} \cdot \tau_1 \tau_3.$$

Der Fall $\tau_3 = 1$ ist bekanntlich trivial und kann ausgeschlossen werden. Wenn man beachtet, daß C und D neben A und B klein sind, erhält man die Bestimmungsstücke des Ellipsoids (vgl. Fig. 1): die Halbachsen

$$\left.\begin{aligned} a &= \sqrt{2AE}\left(1 - \frac{D\tau_1^2}{2A} + \cdots\right) \\ b &= \sqrt{2BE} \\ c &= \sqrt{2(C - D\tau_3^2)E}\left(1 - \frac{D^2\tau_1^2\tau_3^2}{2A(C - D\tau_3^2)} + \cdots\right); \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

[1]) A. a. O. S. 348, Anm. 3.
[2]) Ebenda S. 353.

die Länge der Normalen vom Koordinatenanfang auf die Mittelebene der Ellipsoidscheibe

$$w = S_3 + \frac{D\tau_1\tau_3}{A} S_1 + \cdots; \tag{5}$$

den Abstand vom Zentrum des Ellipsoids bis zum Fußpunkt dieser Normalen

$$v = S_1 - \frac{D\tau_1\tau_3}{A} S_3 + \cdots \tag{6}$$

Da wir nur eine Genauigkeit von $\frac{\text{Elektronenmasse}}{\text{Atommasse}}$ erstreben, können wir uns mit dem Hauptglied begnügen. Nur in w muß auch das erste Korrektionsglied mitgenommen werden.

Gesucht wird der sphärische Flächenstreifen F_1 zwischen der Ellipsoidfläche und der Mittelebene des Ellipsoids.

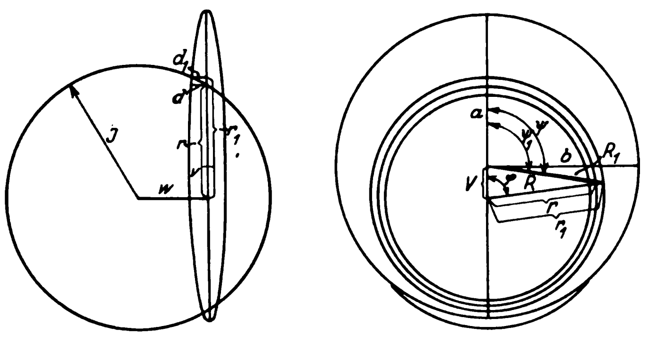


Fig. 2.

Wenn φ den Winkel in der Mittelebene und d_1 die dazugehörige Höhe des Streifens bezeichnen (vgl. Fig. 2), so wird

$$F_1 = \int_0^{2\pi} d_1 J \, d\varphi.$$

Nach der Figur ist [1])

$$d_1 = c\sqrt{1 - \frac{R_1^2\cos^2\psi_1}{a^2} - \frac{R_1^2\sin^2\psi_1}{b^2}};$$

$$d = c\sqrt{1 - \frac{R^2\cos^2\psi}{a^2} - \frac{R^2\sin^2\psi}{b^2}}.$$

---

[1]) R und r sind natürlich nicht mit den früher benutzten zu verwechseln.

Mit genügender Genauigkeit ist $b = a$, weshalb

$$d_1 = c\sqrt{1 - \frac{R_1^2}{a^2}}; \quad d = c\sqrt{1 - \frac{R^2}{a^2}}.$$

$$d_1 = c\sqrt{1 - \frac{R^2}{a^2} + \frac{R^2 - R_1^2}{a^2}} = c\sqrt{1 - \frac{R^2}{a^2}}\left(1 + \frac{R^2 - R_1^2}{2\,(a^2 - R^2)} + \cdots\right)$$

$$= d + \frac{c^2}{a^2}\,\frac{R^2 - R_1^2}{2\,d}.$$

Nun ist

$$R^2 - R_1^2 = r^2 - r_1^2 - 2\,v\,(r - r_1)\cos\varphi \sim 2\,(r - r_1)\,(r - v\cos\varphi),$$

weiter

$$\frac{r_1 - r}{d} \sim \frac{w}{r}$$

und folglich

$$d_1 = d - \frac{c^2}{a^2}\,w + \frac{c^2}{a^2}\,\frac{w}{r}\,v\cos\varphi$$

und

$$F_1 = -2\,\pi\,J\,\frac{c^2}{a^2}\,w + \frac{c}{a}\,J.\int\limits_0^{2\pi}\sqrt{a^2 - R^2}\,d\varphi.$$

Da

$$R^2 = v^2 + r^2 - 2\,r\,v\cos\varphi = v^2 + J^2 - w^2 - 2\,v\sqrt{J^2 - w^2}\cos\varphi,$$

und die sphärische Kalotte bis zur Mittelebene gleich

$$2\,\pi\,J\,(J - w)$$

ist, so ist die von der linken Schnittkurve abgeschnittene sphärische Fläche

$$F = F_1 + 2\,\pi\,J\,(J - w) = J\left\{2\,\pi\,J - 2\,\pi\,w\left(1 + \frac{c^2}{a^2}\right)\right.$$

$$\left. + \frac{c}{a}\int\limits_0^{2\pi}\sqrt{a^2 - J^2 - v^2 + w^2 + 2\,v\sqrt{J^2 - w^2}\cos\varphi}\,d\varphi\right\}.$$

Führen wir hier die Ausdrücke 4, 5, 6 ein, sowie die Quantenbedingungen

$$J = \frac{m}{2\,\pi}\,h,$$

$$F = n_1\,J\,h, \quad m - n_1 = n,$$

und die von Kramers und Pauli[1]) ebenfalls benutzten Ausdrücke

$$S_1 = \frac{\varrho}{2\pi} h,$$

$$S_3 = \frac{\sigma}{2\pi} h,$$

so bekommen wir zur Bestimmung der „Molekülenergie“ E die Gleichung

$$\int_0^{2\pi} \sqrt{2AE - \frac{h^2}{4\pi^2}(m^2 + \varrho^2 - \sigma^2) + \frac{h^2}{2\pi^2}\varrho\sqrt{m^2 - \sigma^2}\cos\varphi}\, d\varphi$$

$$= \sqrt{\frac{A}{C - D\tau_3^2}} \left\{\left(\sigma + \varrho\frac{D\tau_1\tau_3}{A}\right)\left(1 + \frac{C - D\tau_3^2}{A}\right) - n\right\} h. \qquad (7)$$

Weil $\varrho\tau_3 = \sigma\tau_1$, so kann die rechte Seite auch geschrieben werden:

$$\sqrt{\frac{A}{C - D\tau_3^2}} \left\{\sigma\left(1 + \frac{C + D(\tau_1^2 - \tau_3^2)}{A}\right) - n\right\} h.$$

Für die kleinere rechte Schnittkurve gilt dieselbe Gleichung (7) mit entgegengesetztem Zeichen der einen Seite.

Setzen wir

$$\beta = \frac{2h^2\varrho\sqrt{m^2 - \sigma^2}}{8\pi^2 AE - h^2(m^2 + \varrho^2 - \sigma^2)},$$

$$g = \frac{C - D\tau_3^2}{A} \cdot \frac{2\varrho\sqrt{m^2 - \sigma^2}}{\left\{\sigma - n + \sigma\frac{C + D(\tau_1^2 - \tau_3^2)}{A}\right\}^2} = f\sqrt{m^2 - \sigma^2}, \qquad (8)$$

so erhalten wir

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left(m^2 - \sigma^2 + \varrho^2 + \frac{1}{\beta} 2\varrho\sqrt{m^2 - \sigma^2}\right), \qquad (9)$$

wobei β eine Funktion von m ist, die gegeben wird durch die Gleichung

$$g\left(\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\sqrt{1 + \beta\cos\varphi}\, d\varphi\right)^2 = \beta. \qquad (10)$$

Wenn g von Null bis $\frac{\pi^2}{8}$ wächst, wächst β monoton von Null bis 1. Den näheren Verlauf zeigt Fig. 3. Damit das Ellipsoid die Kugel durch-

[1]) A. a. O., S. 355.

schneidet, muß $\beta < 1$ oder $g < \frac{\pi^2}{8}$ sein. Es gibt somit für m eine obere Grenze M:

$$\sqrt{M^2 - \sigma^2} = \frac{\pi^2}{8} \cdot \frac{1}{f}. \tag{8'}$$

Wenn m nicht zu nahe an M kommt, empfiehlt sich für $\frac{1}{\beta}$ eine Reihenentwicklung, die dadurch erhalten wird, daß man das Integral

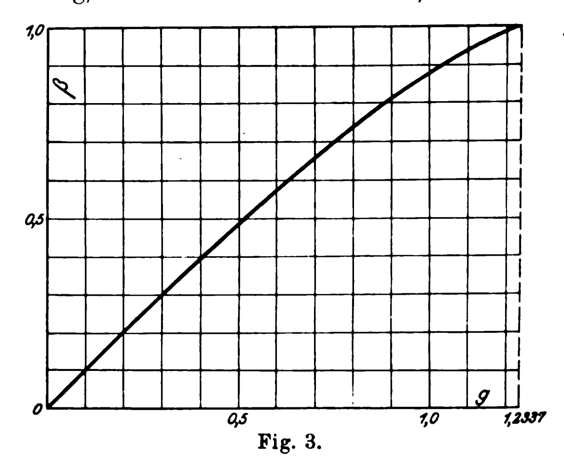


Fig. 3.

in (10) entwickelt und für β einen Potenzreihenansatz macht. Wir erhalten so

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{g} + \frac{1}{8} g + \frac{5}{512} g^3 + \frac{9}{4096} g^5 + 0{,}000\,701\, g^7 + 0{,}000\,266\, g^9 + 0{,}000\,113\, g^{11},$$

und unter Berücksichtigung von (8)

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A} \Big\{ m^2 - \sigma^2 + \varrho^2 + 2\varrho \Big[\frac{1}{f} + \frac{1}{8} f (m^2 - \sigma^2) + \frac{5}{512} f^3 (m^2 - \sigma^2)^2 + \frac{9}{4096} f^5 (m^2 - \sigma^2)^3 + 0{,}000\,701\, f^7 (m^2 - \sigma^2)^4 + 0{,}000\,266\, f^9 (m^2 - \sigma^2)^5 + 0{,}000\,113\, f^{11} (m^2 - \sigma^2)^6 + \cdots \Big] \Big\}. \tag{11}$$

Diese Funktion enthält im Gegensatz zum Rotationsfall nur gerade Potenzen von m. Ihr Verhalten wird wesentlich von dem Werte von f bestimmt. Im allgemeinen wird dieser nach (8) sehr klein sein, von der Größenordnung $\frac{\text{Elektronenmasse}}{\text{Atommasse}}$; die Reihe für $\frac{1}{\beta}$ ist also in diesem Falle sehr rasch konvergent und

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A} \Big\{ m^2 - \sigma^2 + \varrho^2 + \frac{2\varrho}{f} + \frac{\varrho f}{4} (m^2 - \sigma^2) \Big\}. \tag{12}$$

Wegen des großen Gliedes $\frac{h^2}{8\pi^2 A}\cdot\frac{2\varrho}{f}$ wird E von derselben Größenordnung wie T sein. Es ist zu bemerken, daß dabei der wesentliche Teil der „Molekülenergie“ E Bewegungsenergie der Elektronen ist, denn von den Rotationskomponenten p, q, r des Moleküls kann bei mäßigem Impulsmoment $J = \frac{m}{2\pi} h$ nur die Komponente r um die Molekülachse groß sein. Diese wird folglich von der Größenordnung der Elektronengeschwindigkeit sein, was nur bei hoher Anregung denkbar wäre.

Anders verhält es sich, wenn σ in der Nähe einer ganzen Zahl n liegt. Dann werden $\frac{1}{f}$ und M von mäßigem Betrage. Wenn m gegen M klein ist, gilt jedoch (12) in erster Annäherung.

Daher wird:

$$E_{m+1} - E_m = \frac{h^2}{4\pi^2 A}\left(m + \frac{1}{2}\right)\left(1 + \frac{\varrho f}{4}\right),$$

was bis auf den letzten Faktor mit der Formel des einfachen Hantelmodells übereinstimmt.

Für größere m-Werte versagt die Formel (12), in der Nähe von M auch (11). Wir versuchen deshalb direkt $E_{m+1} - E_m$ aus (9) und (10) zu bilden:

$$E_{m+1} - E_m = \frac{h^2}{4\pi^2 A}\left(m + \frac{1}{2} + \gamma(m')\cdot\varrho\right);\ m < m' < m+1, \tag{13}$$

wobei

$$\gamma = \frac{d}{dm}\left(\frac{1}{\beta}\sqrt{m^2 - \sigma^2}\right).$$

Statt β führen wir die neue Größe k ein

$$\beta = \frac{k^2}{2 - k^2}.$$

Dabei genügt k wegen (8), (8'), (10) der Gleichung

$$\frac{k^2}{E^2} = \sqrt{\frac{m^2 - \sigma^2}{M^2 - \sigma^2}};\quad E = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 x}\, dx. \tag{10'}$$

Durch Differentiation erhält man

$$\frac{d k^2}{d m} = \frac{m}{m^2 - \sigma^2}\cdot\frac{k^2 E}{K};\quad K = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{dx}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 x}},$$

$$\gamma = \frac{d}{dm}\left\{\left(\frac{2}{k^2} - 1\right)\sqrt{m^2 - \sigma^2}\right\} = \frac{m}{\sqrt{m^2 - \sigma^2}}\left\{\frac{2(K - E)}{k^2 K} - 1\right\}.$$

Mit Ausnahme der kleinsten m-Werte können wir einfacher in erster Annäherung setzen:

$$\gamma = \frac{2(K-E)}{k^2 K} - 1; \quad \frac{k^2}{E^2} = \frac{m}{M}$$ [1]).

γ ist also eine bestimmte Funktion des Verhältnisses zwischen der Quantenzahl m und deren oberer Grenze. Das Aussehen dieser Funktion zeigt Fig. 4, sowie nachstehende Tabelle. Weil sich γ im Intervall

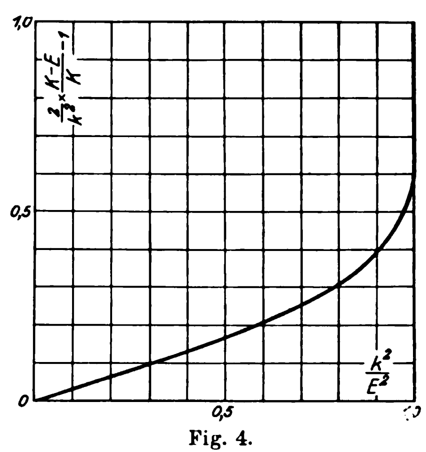


Fig. 4.

$m+1 \rightarrow m$ sehr nahe linear verhält, kann $m' = m + \frac{1}{2}$ gesetzt werden. Nur für den letzten Sprung $m_{max} \rightarrow m_{max} - 1$, wo m_{max} die größte ganze Zahl, kleiner als M ist, wird dies nicht erlaubt sein.

Tabelle [2]).

$\frac{k^2}{E^2}$	$\frac{2(K-E)}{k^2 K} - 1$	$\frac{k^2}{E^2}$	$\frac{2(K-E)}{k^2 K} - 1$	$\frac{k^2}{E^2}$	$\frac{2(K-E)}{k^2 K} - 1$	$\frac{k^2}{E^2}$	$\frac{2(K-E)}{k^2 K} - 1$
0,0	0,0	0,65	0,2267	0,92	0,4074	0,99	0,5560
0,1	0,0309	0,7	0,2506	0,93	0,4197	0,995	0,5905
0,2	0,0623	0,75	0,2769	0,94	0,4334	0,996	0,6004
0,3	0,0946	0,8	0,3066	0,95	0,4488	0,997	0,6124
0,4	0,1285	0,85	0,3416	0,96	0,4666	0,998	0,6284
0,5	0,1648	0,90	0,3855	0,97	0,4879	0,999	0,6527
0,6	0,2048	0,91	0,3960	0,98	0,5153	1,0	1,0

1) Statt (9) kann man die „Molekülenergie" schreiben

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left(\sqrt{m^2-\sigma^2}-\varrho\right)^2 + \frac{h^2}{2\pi^2 A}\cdot\frac{\varrho}{k^2}\sqrt{m^2-\sigma^2}.$$

Es ist somit bei gegebenen Impulsmomenten J und S die Energie bei dieser Bewegung größer, und zwar um das zweite Glied, das immer positiv ist, als in dem von Kramers und Pauli angegebenen Falle.

2) Die Berechnung gründet sich auf M. Legendre, Traité des Fonctions Elliptiques, tome II, Paris 1826, Table I.

Wir finden also für das zweiatomige Molekül, daß Kramers' Molekülmodell neben dem von Kramers und Pauli angegebenen Rotationsspektrum

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 A}\left(m + \frac{1}{2} - \varrho\right)$$

auch ein anderes, dessen Frequenz

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 A}\left(m + \frac{1}{2} + \gamma\varrho\right)$$

ist, zuläßt, wo γ in angegebener Weise von m abhängt. Damit das letztere ohne zu hohe Rotationsgeschwindigkeit um die Molekülachse vorkommen kann, muß die mit der Molekülachse parallele Komponente des Elektronenimpulsmomentes sich in der Nähe von $\frac{n}{2\pi}\cdot h$ befinden (n ganze Zahl oder Null). Dabei gibt es auch eine gewisse für m erreichbare Zahl M, oberhalb welcher nur das Kramers- und Paulische Spektrum existiert. Die von Kratzer[1]) und Kramers und Pauli[2]) gegebene Deutung der gebrochenen Laufzahl ist der hier behandelten Bewegung nicht zugänglich. Es sei jedoch bemerkt, daß, wenn die Molekülbewegung die Elektronenbewegung direkt beeinflußt, etwa σ ein wenig ändert, der Verlauf der Funktion γ sehr gestört wird. Sie wird dann im allgemeinen mit abnehmendem Argument nicht mehr Null, sondern irgend einem endlichen Wert zustreben.

In dem Falle, in dem A, ϱ, σ, f als im Anfangs- und Endzustand verschieden vorausgesetzt werden müssen, dem sichtbaren Gebiet, ergibt sich wegen (12) für ν bei nicht zu hohen m-Werten eine in m quadratische Form.

Zusatz bei der Korrektur: Das von G. Eriksson und E. Hultén[3]) neulich untersuchte Bandenspektrum des Aluminiumhydrids zeigt die wesentlichen Züge des hier behandelten Spektrums: Die Serien hören unerwartet auf, die Linienabstände wachsen gegen das Ende anomal und die letzten Linien sind diffus. Auch Mulliken[4]) hat ein plötzlich abbrechendes Band bei CaH beobachtet. Eriksson und Hultén geben freilich eine ganz andere Deutung dieses Phänomens: beginnende Dissoziation des Moleküls.

Uppsala, November 1925.

---

[1]) A. Kratzer, Münch. Ber. 1922, S. 111.
[2]) A. a. O. S. 357.
[3]) ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925.
[4]) Phys. Rev. **25**, 509, 1925.

Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 10. Dezember 1925.)

I. Die Wärmebewegung der Atome in festen kristallinischen Körpern wird analysiert — auf Grund der Jofféschen Vorstellung der partiellen Dissoziation — und quantitativ charakterisiert durch Wahrscheinlichkeiten, die sich auf die Dissoziation der Atome, ihre Verschiebung im Zwischengitterraum und die Wiedervereinigung mit leeren Plätzen beziehen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Größe wird näherungsweise bestimmt und daraus die elektrische Leitfähigkeit von binären Salzen als Funktion der Temperatur berechnet. II. Die Wärmebewegung in Flüssigkeiten wird mit der Bewegung der dissoziierten Atome in Kristallen identifiziert und durch Anwendung des Stokesschen Gesetzes auf die Flüssigkeitsatome der Viskositätskoeffizient von einfachen Flüssigkeiten (wie Hg) richtig — hinsichtlich der Größenordnung und Temperaturabhängigkeit — berechnet.

I. Feste Körper.

§ 1. Nach der üblichen Vorstellung besteht die Wärmebewegung im festen Zustande in Schwingungen der Atome (oder Ionen) um gewisse feste Gleichgewichtslagen, die ein für den betreffenden Körper charakteristisches Raumgitter bilden.

Dieses Bild ist aber sicher unvollkommen. Die Erscheinung der Diffusion, die bei der Mischkristallbildung und vermittelst radioaktiver Isotope beobachtet werden kann, beweist nämlich in ganz unzweifelhafter Weise, daß die schwingenden Atome eines festen Körpers ihre Gleichgewichtslage, d. h. ihre Plätze im Kristallgitter, wechseln können.

Diesen „Platzwechsel“ kann man sich nun in zweifacher Weise vorstellen — entweder als einen direkten Übergang der betreffenden Atome von gewissen Punkten des Kristallgitters zu anderen (nächstliegenden), oder als einen indirekten Übergang, bei dem jedes Atom sich eine Zeitlang außerhalb der normalen Gitterpunkte, also im „Zwischengitterraum“, bewegt, bis es eine neue Gleichgewichtslage, welche mit einem anderen Punkte des Kristallgitters zusammenfällt, annimmt.

Nach der ersten Vorstellung, die von v. Hevesy herrührt, sollte der Platzwechselvorgang durch eine gleichzeitige Verschiebung einer Kette von Atomen (oder Ionen) geschehen. Dabei könnten diese Ketten geschlossen oder ungeschlossen sein. Im ersteren Falle hätte man es mit „zyklischen Verschiebungen“ zu tun, die die äußere Begrenzung des Körpers nicht beeinflussen. Im letzteren Falle würde die Kette der sich

verschiebenden Atome auf der Körperoberfläche beginnen und enden; dies würde offenbar dem Stromdurchgang durch einen elektrolytisch leitenden Kristall entsprechen. Wir müßten uns also nach Hevesy vorstellen, daß beim Elektrizitätsdurchgang durch einen heteropolaren Kristall die Ionen sich nicht unabhängig voneinander in Richtung des Feldes verschieben, sondern daß jedesmal eine Kette, die aus Milliarden von Ionen gleichen Vorzeichens gebildet ist, als Ganzes um einen Schritt vorrückt.

Das wäre eine recht monströse Vorstellung, und es ist das Verdienst A. Joffés klar festgestellt zu haben, daß der Elektrizitätsdurchgang in dielektrischen Kristallen ganz anders geschieht. A. Joffé hat nämlich gezeigt, daß nicht alle Ionen (wie bei Hevesy) an dem Elektrizitätstransport direkt teilnehmen, sondern nur solche, die als „dissoziiert“ betrachtet werden können. Dabei ist gemeint, daß ein Teil der Ionen dauernd außerhalb der normalen Gleichgewichtslagen, die den Kristallgitterpunkten entsprechen, bleibt, und daß nur diese Ionen beweglich sind (also die Rolle der „freien Elektronen“ in Metallleitern spielen).

Es gelang A. Joffé, aus seinen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Quarz den Dissoziationsgrad des Kristallgitters zu berechnen und ihn von der Beweglichkeit der einzelnen (dissoziierten) Ionen zu trennen [1]). Er hat ferner gezeigt, daß auch fremde Ionen durch ein gegebenes Kristallgitter hindurchgehen können, ohne dieses zu stören. Daraus erhellt, daß außerhalb der um die Kristallgitterpunkte schwingenden Ionen noch ein sehr großer Raum zur Verfügung steht. In diesem „Zwischengitterraum“ müssen sich also die dissoziierten Ionen (oder Atome) auch bei Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes bewegen.

§ 2. Wird ein fester Körper in einem ganz evakuierten Raume eingeschlossen, so muß er schneller oder langsamer verdampfen. Dies bedeutet, daß die Atome, welche die Oberfläche des Körpers bilden, sich früher oder später von ihren Plätzen losreißen und in den äußeren Raum hineinfliegen.

Wenden wir uns den inneren Atomen zu, so müssen wir ein ähnliches Bild erwarten; nur ist der äußere Raum hier durch den Zwischengitterraum zu ersetzen. Dem Dissoziationsvorgang muß offenbar eine gewisse Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden; diese Wahrscheinlichkeit, auf ein bestimmtes Atom und die Zeiteinheit bezogen, wollen wir

---

[1]) Ann. d. Phys. **72**, 481, 1923. Siehe auch Rapports du IV Congrès Solvay, 1924.



mit α bezeichnen und als eine noch unbestimmte Funktion der Temperatur betrachten. Es sei bemerkt, daß sie viel größer sein muß als die entsprechende Wahrscheinlichkeit für den Verdampfungsvorgang, da im letzteren Falle die zum totalen Losreißen eines Atoms notwendige Energie größer ist als bei der Dissoziation.

Was nun die dissoziierten Atome anbetrifft, so kann man sich vorstellen, daß ihre Wärmebewegung entweder in einem einfachen kontinuierlichen „Kriechen“ in dem Zwischengitteraum besteht, oder daß sie, ebenso wie die undissoziierten (gebundenen) Atome, an gewissen Gleichgewichtslagen im komplementären „Zwischenraumgitter“ haften, also um diese „irregulären“ Gleichgewichtslagen schwingen und nur nach einer vielleicht recht großen Anzahl von Schwingungen nach einer anderen nächstliegenden irregulären Gleichgewichtlage übergehen. Diese letzte Vorstellung scheint mir die richtige zu sein, da die Beweglichkeit der dissoziierten Atome so klein ist, daß die Zeit, welche für eine elementare Verrückung notwendig ist, sich im allgemeinen als ein sehr großes Vielfaches der Schwingungsperiode ergibt.

Dementsprechend wollen wir neben α die Losreißungswahrscheinlichkeit α' für ein dissoziiertes Atom (oder Ion) einführen; α' bedeutet also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein um eine irreguläre Gleichgewichtslage schwingendes Atom sich innerhalb der Zeiteinheit losreißen und (praktisch momentan) zu einer nächstliegenden auch irregulären Gleichgewichtslage übergehen wird. (Selbstverständlich muß α' viel größer als α sein.)

In solcher Weise wird ein dissoziiertes Atom im ganzen Kristall herumwandern, bis es auf eine leere Stelle des Kristallgitters trifft, welche es dann besetzen wird. Mit diesem Akte, den wir als „Assoziation“ bezeichnen werden, kommt ein Vorgang zu Ende, der einem eigentlichen „Platzwechsel“ (in Hevesyschem Sinne) entspricht. Der Platzwechsel der Atome im Kristallgitter muß also durch eine sehr lange Reihe von elementaren Verrückungen im Zwischengitterraum verwirklicht werden.

Bevor wir diese Vorstellungen präzisieren, müssen wir noch die folgende Erscheinung betrachten. — Es sei A ein freier (leerer) Platz des Kristallgitters. Die diesen Platz umgebenden „gebundenen“ (nicht dissoziierten) Atome können — wie alle anderen — aus ihren Gleichgewichtslagen losgerissen werden. Es ist aber dabei möglich, daß eines von ihnen nicht in den Zwischengitterraum — also in eine irreguläre Gleichgewichtslage — übergeht, sondern sogleich den erwähnten leeren Platz übernehmen wird. Diesen Vorgang, dessen Wahrscheinlichkeit wir

mit α'' bezeichnen wollen, kann man am besten als eine elementare Verrückung des leeren Platzes auffassen.

§ 3. Wir sehen also, daß die Wärmebewegung in einem festen kristallinischen Körper sich im allgemeinen aus den folgenden Bewegungstypen zusammenstellt:

1. Die Schwingung der Atome um ihre (reguläre oder irreguläre) Gleichgewichtslage.

2. Die Dissoziation der gebundenen Atome.

3. Die Wanderung der dissoziierten Atome (durch elementare Verrückungen im Zwischengitterraum).

4. Die Assoziation der dissoziierten Atome.

5. Die Wanderung der freien (leeren) Plätze.

Für 2., 3. und 5. haben wir schon gewisse quantitative Maße in den (noch unbestimmten) Wahrscheinlichkeiten $\alpha, \alpha', \alpha''$ gefunden. Um 4. quantitativ zu beschreiben, wollen wir annehmen, daß es eine gewisse Wahrscheinlichkeit β gibt für das Zusammentreffen eines dissoziierten Atoms mit einem leeren Platze. Da die Wanderung der dissoziierten Atome und der leeren Plätze ganz ungeordnet ist, so muß diese Wahrscheinlichkeit dem Produkt ihrer Anzahl (n' bzw. n'') pro Volumeneinheit proportional sein. Wir haben also

$$\beta = \gamma n' n'', \tag{1}$$

wo γ ein Koeffizient ist, der ebenso wie α, α' und α'' nur von der Temperatur abhängt.

Im einfachsten Falle, wenn die dissoziierten Atome sich im Kristall gleichmäßig verteilen, kann man $n'' = n'$ setzen und folglich

$$\beta = \gamma n'^2. \tag{1a}$$

Die zeitliche Änderung von n' ($= n''$) muß im allgemeinen (im nicht stationären Zustand) durch die folgende Differentialgleichung bestimmt werden:

$$\frac{dn'}{dt} = \alpha (n_0 - n') - \gamma n'^2, \tag{2}$$

wo n_0 die totale Anzahl der Atome in der Volumeneinheit bedeutet; $n = n_0 - n'$ ist also die Anzahl der gebundenen (nicht dissoziierten) Atome pro Volumeneinheit.

Im stationären Zustand hat man nach (2)

$$\gamma n'^2 + \alpha n' - \alpha n_0 = 0,$$

das heißt

$$n' = \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4\gamma\alpha n_0}}{2\gamma}. \tag{3}$$

Ist die Anzahl der dissoziierten Atome in bezug auf n_0, also der Dissoziationsgrad $\frac{n'}{n_0} = \nu$ sehr gering, so kann man (3) durch die angenäherte Gleichung

$$n' \simeq \sqrt{\frac{\alpha n_0}{\gamma}} \tag{3a}$$

oder

$$\frac{n'}{n_0} = \nu = \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma n_0}} \tag{3b}$$

ersetzen.

Zum Schluß dieses Paragraphen sei bemerkt, daß die dargestellte Auffassung des Dissoziationsvorgangs in festen Körpern eine auffallende Analogie mit dem Dissoziationsvorgang in zweiatomigen Gasen (oder Lösungen) zeigt. Dabei spielen die leeren Plätze eine mit den dissoziierten Atomen gleichberechtigte Rolle: der Assoziationsprozeß wird nämlich als eine Vereinigung von zwei selbständigen Dingen — einem dissoziierten Atom und einem leeren Platz — betrachtet.

Wegen der oben erwähnten Beweglichkeit der leeren Plätze (sofern sie tatsächlich realisiert wird), kann man sie als eine Art „negativer Atome" — die aber im Gegensatz zu den reellen Atomen nicht dissoziiert werden können — behandeln.

§ 4. Die Abhängigkeit der Größen $\alpha, \alpha', \alpha''$ und γ von der Temperatur kann durch eine Formel bestimmt werden, die ich in Verbindung mit einer Theorie der Adsorptionserscheinungen aufgestellt habe [und auf den Dissoziationsvorgang in Kristallen schon damals anzuwenden versuchte][1]). Diese Formel lautet:

$$\frac{1}{\alpha} = \tau = \tau_0 e^{\frac{U_0}{kT}}, \tag{4}$$

wo τ die mittlere Verweilzeit eines gebundenen Atoms, τ_0 die Periode seiner freien (Wärme-) Schwingungen und U_0 die Arbeit, welche erforderlich ist, um es aus seiner (regulären) Gleichgewichtslage in den Zwischengitterraum zu entfernen, bedeuten. Die obige Formel zeigt also, daß die Anzahl Schwingungen, die ein gebundenes Atom um seine (reguläre) Gleichgewichtslage macht, durchschnittlich gleich $e^{\frac{U_0}{kT}}$ ist[2]).

[1]) ZS. f. Phys. **26**, 117, 1924.

[2]) Wenn dies auch nicht genau gilt, so ist es doch sicher, daß die Temperaturabhängigkeit von τ im großen und ganzen durch Gleichung (4) richtig wiedergegeben wird und daß der Koeffizient τ_0 die Größenordnung der Periode der freien Schwingungen hat.

Wir wollen eine ganz analoge Formel für die mittlere Anzahl der Schwingungen eines dissoziierten Atoms um irgend eine irreguläre Gleichgewichtslage annehmen, also α' durch die folgende Gleichung bestimmen:

$$\frac{1}{\alpha'} = \tau' = \tau_0' e^{\frac{U_0'}{kT}}. \tag{4a}$$

Die physikalische Bedeutung der Energie U_0' bleibt dabei etwas unklar, da die Energie eines dissoziierten Atoms in zwei verschiedenen (irregulären) Gleichgewichtslagen durchschnittlich denselben Wert hat. Es ist natürlich anzunehmen, daß U_0' gleich ist der Arbeit, die aufgewandt werden muß, um ein in einer irregulären Gleichgewichtslage ruhendes Atom zur Grenze eines nächstliegenden Gebiets derselben Art zu bringen. U_0' muß offenbar klein in bezug auf U_0 sein (was $\alpha' \gg \alpha$ bei $\tau_0 \simeq \tau_0'$ entspricht).

Eine Formel desselben Typus wie (4) und (4a) muß offenbar für α'' bestehen, also

$$\frac{1}{\alpha''} = \tau'' = \tau_0'' e^{\frac{U_0''}{kT}}, \tag{4b}$$

wo aber den Größen τ_0'' und U_0'' keine anschauliche mechanische Bedeutung zukommt.

Was nun den Koeffizienten γ anbetrifft, so kann man ihn näherungsweise folgendermaßen bestimmen. Es sei ϱ der „effektive Durchmesser" eines Atoms. Dabei ist gemeint, daß das Zusammentreffen eines dissoziierten Atoms mit einem leeren Platze — also eine Assoziation — nur dann stattfindet, wenn der Abstand ihrer Zentren voneinander $=$ oder $< \varrho$ ist. Legt das dissoziierte Atom bei seiner Wanderung im Zwischengitterraum einen Weg L zurück, so beschreibt sein „effektiver Querschnitt" $\sigma = \pi \varrho^2$ ein Volumen vom Betrage $\pi \varrho^2 L = \sigma L$. Die mittlere Weglänge $\bar{L}$, die e i n e m Assoziationsakt entspricht, muß offenbar durch die Gleichung

$$n'' \sigma \bar{L} = 1 \tag{5}$$

bestimmt werden (ebenso wie die freie Weglänge in der kinetischen Gastheorie, wenn von der Bewegung der Moleküle abgesehen wird).

Dieser Weg $\bar{L}$ wird schrittweise zurückgelegt, indem jeder Schritt eine elementare Verrückung um die Strecke δ bedeutet, welche gleich dem Abstand zwischen zwei nächstliegenden irregulären Gleichgewichtslagen im Zwischenraumgitter — also ungefähr gleich dem Abstand zwischen zwei Nachbaratomen im normalen (undissoziierten) Kristallgitter — ist. Die entsprechende elementare Zeit muß offenbar (im Mittel) mit der Verweilzeit τ' zusammenfallen. Die mittlere Geschwindigkeit v,



mit welcher ein dissoziiertes Atom sich im Zwischengitterraum bewegt, wird also gleich

$$v = \frac{\delta}{\tau'} = \frac{\delta}{\tau'_0} e^{-\frac{U'_0}{kT}}. \tag{6}$$

Der Weg $\overline{L}$ muß daher in einer Zeit $t = \frac{L}{v} = \frac{\tau'}{n''\sigma\delta}$ zurückgelegt werden. Daraus ergibt sich leicht, daß die Anzahl der Assoziationsakte pro Zeit und Volumeneinheit gleich

$$n' \cdot \frac{1}{t} = n'n'' \frac{\sigma\delta}{\tau'}$$

sein muß. Vergleichen wir diese Formel mit (1), so bekommen wir den folgenden Ausdruck für den Koeffizienten γ:

$$\gamma = \frac{\sigma\delta}{\tau'}. \tag{7}$$

Das Produkt $\sigma\delta$ ist seiner Größenordnung nach gleich dem Volumen, das einem Atom des betrachteten Kristalls zukommt. Wir können dementsprechend

$$\sigma\delta = \frac{g}{n_0}$$

setzen, wo g einen Zahlenkoeffizienten von der Größenordnung 1 bedeutet, und daher (7) in der folgenden Form umschreiben:

$$\gamma = \frac{g}{n_0 \tau'}. \tag{7a}$$

Setzt man diesen Wert von γ in (3b) ein, so wird

$$\nu \sim \sqrt{\frac{\tau'}{g\tau}} = \sqrt{\frac{\tau'_0}{g\tau_0}}\, e^{-\frac{U_0 - U'_0}{2kT}}. \tag{8}$$

Es scheint ferner interessant, die obigen Formeln auf den Fall der Einstellung des stationären Zustandes anzuwenden. Beschränken wir uns auf kleine Dissoziationsgrade, so wird nach (2)

$$\frac{dn'}{dt} \sim \alpha n_0 - \gamma n'^2$$

und folglich, wie leicht einzusehen:

$$\gamma(t + c) = \frac{1}{2k} \lg \left| \frac{k + n'}{k - n'} \right|,$$

wo $k = \sqrt{\frac{\alpha n_0}{\gamma}} = \frac{n_0}{\nu}$ [nach (7a) und (8)], also $\frac{1}{k}$ = dem normalen, dem stationären Zustand entsprechenden Werte von n' ist. Bezeichnet

man diesen Normalwert von n' mit $\bar{n}'$ und beachtet, daß $\gamma k = \sqrt{\tau\tau'}$, so kann man die obige Formel in die Gestalt bringen

$$\frac{2}{\sqrt{\tau\tau'}}(t + c) = \lg \frac{1 + n'/\bar{n}'}{|1 - n'/\bar{n}'|}. \tag{9}$$

Dabei bedeutet c eine Integrationskonstante, deren Wert sich aus den Anfangsbedingungen leicht bestimmen läßt. Wenn der Anfangswert von $n'/\bar{n}'$ (für $t = 0$) sehr groß oder sehr klein ist (was einer beträchtlichen Entfernung von dem Normalzustand entspricht), so wird $c \simeq 0$ und folglich die Zeit t_1, welche für die Einstellung des Normalzustandes nötig ist, praktisch gleich

$$t_1 = \sqrt{\tau\tau'} = \sqrt{\tau_0\tau_0'}\, e^{-\frac{U_0 + U_0'}{2kT}}, \tag{9a}$$

d. h. gleich dem geometrischen Mittelwert von τ und τ'.

§ 5. Die Wanderung der Atome im Kristallgitter (oder Zwischengitterraum) kann als eine Art von Diffusion bzw. „Selbstdiffusion" aufgefaßt werden[1]). Betrachten wir nur die dissoziierten Atome, so kann man den entsprechenden Diffusionskoeffizienten durch die bekannte Gleichung

$$D' = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{\tau'} \tag{10}$$

definieren.

Fassen wir eine bestimmte Menge von dissoziierten Atomen (z. B. solche, die zur Zeit $t = 0$ sich in einem gewissen Volumen V befinden) ins Auge, so wird die raumzeitliche Veränderung ihrer Konzentration (Anzahl pro Volumeneinheit) N' durch die gewöhnliche Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial N'}{\partial t} = D' \Delta^2 N'$$

bestimmt sein, sofern von neuen Dissoziations- bzw. Assoziationsakten abgesehen wird.

Man kann aber die Bewegung der Atome im Kristall von einem anderen Standpunkt aus betrachten, indem nicht die Wanderung der dissoziierten Atome, sondern nur der Platzwechsel der gebundenen berücksichtigt wird. Da jedes gebundene Atom früher oder später dissoziiert werden muß, um nach einem vielleicht längeren Herumwandern wieder an einer anderen Stelle gebunden zu werden, so kann man von diesem Herumwandern ganz absehen und nur die Endpunkte des ganzen Vor-

---

[1]) Vgl. meine Arbeit über die Elektronentheorie der Metalle (ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.



gangs in Betracht ziehen. — Von diesem Standpunkt aus müssen alle Atome an dem Selbstdiffusionsvorgang teilnehmen. Bezeichnen wir den entsprechenden Diffusionskoeffizienten (der in der Hevesyschen Theorie auftritt und als „Platzwechselkonstante" bezeichnet wird) mit D, so ist:

$$D n_0 = D' n',$$

das heißt

$$D = D' \nu = \frac{\delta^2}{6\sqrt{g \tau_0 \tau_0'}} e^{-\frac{U_0 + U_0'}{2kT}} \tag{11}$$

[nach (8) und (10)]. Diese Beziehung folgt unmittelbar aus dem Umstand, daß $D' \frac{\partial N'}{\partial x}$ dieselbe Anzahl der Atome wie $D \frac{\partial N}{\partial x}$ bedeuten soll ($N' = \nu N$). Zu demselben Ergebnis kann man auch in folgender Weise kommen.

Die Wanderung eines dissoziierten Atoms dauert im Mittel während einer Zeit $\frac{1}{\gamma n'}$. Addieren wir dazu die mittlere Verweilzeit τ eines gebundenen Atoms, so bekommen wir die Zeit $\tau + \frac{1}{\gamma n'}$, welche einem vollendeten Übergang von einer regulären Gleichgewichtslage zu einer anderen entspricht. Bezeichnen wir mit Δ^2 das mittlere Abstandsquadrat beider Lagen, so wird offenbar Δ^2 gleich δ^2 mal der Anzahl der elementaren Verrückungen $\frac{1}{\gamma n' \tau'}$, d. h. $\Delta^2 = \frac{\delta^2}{\gamma n' \tau'}$.

Der Diffusionskoeffizient D bestimmt sich durch die Gleichung $D = \frac{\Delta^2}{6\left(\tau + \frac{1}{\gamma n'}\right)}$, welche nach Einsetzen des vorangehenden Ausdrucks für Δ^2 die Gestalt

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau'(1 + \tau\gamma n')} = \frac{D'}{1 + \tau\gamma n'}$$

oder, da

$$\gamma n'^2 = \frac{n}{\tau} \sim \frac{n_0}{\tau}, \quad \text{d. h.} \quad \gamma n' \tau = \frac{n_0}{n'} = \frac{1}{\nu} \gg 1,$$

$$D = D' \nu$$

annimmt.

Aus der obigen Überlegung wird ersichtlich, daß Joffés Vorstellung der Diffusionsbewegung nur dissoziierter Atome mit dem Hevesyschen „Platzwechselvorgang", an welchem alle Atome als gleichberechtigt

teilnehmen, praktisch äquivalent ist — solange die Beziehung (11) berücksichtigt wird.

Hevesy hat seine Platzwechselkonstante aus der elektrischen Leitfähigkeit λ des betreffenden Kristalls mittels der bekannten Einsteinschen Relation berechnet und in einigen Fällen mittels radioaktiver Isotope an der Erfahrung direkt geprüft[1]).

Dabei war vorausgesetzt, daß in elektrolytisch leitenden Kristallen — wie z. B. NaCl, $PbCl_2$ usw. — nur Ionen einer Gattung beweglich sind. Unter solchen Umständen kann man einen zweiatomigen Kristall, z. B. NaCl, in derselben Weise behandeln, wie es oben für einen einfachen Körper getan wurde.

Die zusätzliche Geschwindigkeit, welche die (beweglichen) Ionen unter dem Einfluß einer äußeren Kraft F bekommen, ist dieser Kraft proportional, also gleich $v = \frac{F}{f}$, wo f den „Reibungskoeffizienten" bedeutet. Dieser Reibungskoeffizient ist mit dem Diffusionskoeffizienten („Platzwechselkonstante") D durch die Einsteinsche Gleichung

$$fD = kT \tag{12}$$

verknüpft. — Betrachten wir nur die dissoziierten Ionen, so muß offenbar f durch einen anderen Reibungskoeffizienten $f' = \frac{kT}{D'}$, d. h.

$$f' = \frac{f}{\nu} \tag{12a}$$

ersetzt werden. (Dies entspricht Joffés Auffassung.) In beiden Fällen bekommt man denselben Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit des Kristalls, nämlich

$$\lambda = \frac{n_0 \varepsilon^2}{f} = \frac{n' \varepsilon^2}{f'},$$

wo ε die Ladung eines Ions bedeutet, oder

$$\lambda = \frac{n_0 \varepsilon^2 D}{kT} = \frac{n' \varepsilon^2 D'}{kT} = \frac{n_0 \varepsilon^2}{kT} \nu D', \tag{13}$$

d. h. nach (11):

$$\lambda = \frac{n_0 \varepsilon^2 \delta^2}{6 \sqrt{g \tau_0 \tau'_0}} e^{-\frac{U_0 + U'_0}{2kT}} \tag{13a}$$

Dabei wird von der Beweglichkeit der leeren Plätze ganz abgesehen. Diese kann man leicht berücksichtigen, indem man die leeren Plätze als

[1]) ZS. f. Phys. 2, 148, 1920.

Ionen entgegengesetzten Vorzeichens behandelt mit einem Diffusionskoeffizienten $D'' = \frac{\delta^2}{6\tau''} = \frac{\delta^2}{6\tau_0''} e^{-\frac{U_0'}{kT}}$ und der Konzentration $n'' = n'$.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich aus den von Hevesy angeführten Daten für die Platzwechselkonstante D die Schwingungsperiode τ_0 und die Abtrennungsenergie U_0 der Pb-Ionen im $PbCl_2$-Kristall mittels der einfachen Formel

$$D = \frac{d^2}{6\tau_0} e^{-\frac{U_0}{kT}}$$

zu berechnen versucht. Es ist nun ersichtlich, daß diese Formel keinen Sinn hat und durch die Formel (11) ersetzt werden muß. Wir müssen also unsere früheren U_0 durch das arithmetische Mittel $\frac{U_0 + U_0'}{2}$, und τ_0 durch das geometrische Mittel $\sqrt{\tau_0 \tau_0'}$ (multipliziert mit $\sqrt{g}$) ersetzen. Identifizieren wir d (Abstand zwischen Nachbaratomen) mit δ und beachten, daß g von der Größenordnung 1 ist, so bekommen wir aus der obigen Rechnung $\sqrt{\tau_0 \tau_0'} \simeq 10^{-13}$ sec und $U_0 + U_0' \simeq 30$ kcal/Mol.

Es wäre interessant, die beiden Größen U_0 und U_0' voneinander zu trennen. Dazu müßte man den Dissoziationsgrad des betrachteten Kristalls kennen. Leider gibt es experimentelle Daten dieser Art nur für Quarz[2]), wo es noch ganz unklar ist, welche Ionen für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind. Deshalb müssen wir diese Frage vorläufig offenlassen.

II. Die Wärmebewegung in Flüssigkeiten.

§ 6. Es ist üblich, den flüssigen Zustand als mit dem gasförmigen ähnlich zu betrachten und beide vom festen Zustand streng zu trennen. Ohne diese Ähnlichkeit zu bestreiten, möchte ich darauf hinweisen, daß der flüssige Zustand in mancher Hinsicht, wie energetisch und auch in Hinsicht auf das spezifische Volumen, viel näher dem festen als dem gasförmigen Zustand liegt, und daß dementsprechend die Wärmebewegung in Flüssigkeiten eine viel größere Analogie zu der Wärmebewegung in festen Körpern als zu der in Gasen aufweisen muß. In dem Falle amorpher fester Körper, die man üblicherweise als „unterkühlte Flüssigkeiten" bezeichnet, muß diese Tatsache jedenfalls anerkannt werden. Was nun den Unterschied zwischen amorphen und kristallinischen

[1]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **26**, 137, 1924.
[2]) A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 481, 1923.

festen Körpern in bezug auf den Charakter der Wärmebewegung ihrer Atome anbetrifft, so muß dieser Unterschied darauf zurückgeführt werden, daß im ersten Falle, im Gegensatz zu dem zweiten, keine regulären, ein Raumgitter bildende Gleichgewichtslagen der Atome existieren. Mit anderen Worten: ein amorpher fester Körper muß als ein vollständig dissoziierter Kristall angesehen werden, dessen Atome nur um irreguläre Gleichgewichtslagen schwingen und — ganz wie die dissoziierten Atome eines Kristalls — sich von einer Gleichgewichtslage dieser Art zu einer anderen allmählich verschieben.

Da es in Hinsicht auf den kinematischen Charakter der Wärmebewegung zwischen amorphen festen Körpern und Flüssigkeiten (jedenfalls unterhalb der kritischen Temperatur) keinen Unterschied geben kann, so muß das obige Bild auch bei den Flüssigkeiten richtig bleiben. Die übliche Vorstellung, nach welcher die Flüssigkeitsmoleküle aufeinander „wie Würmer kriechen", ist also absolut falsch. In Wirklichkeit müssen diese Moleküle oder Atome — bei einfachen Substanzen — eine Zeitlang um gewisse irreguläre Gleichgewichtslagen schwingen; ihre Verschiebung in dem von dem Körper eingenommenen Raume geschieht schrittweise durch eine Reihe von elementaren Verrückungen aus einer Gleichgewichtslage zu der nächsten.

§ 7. Die mittlere Anzahl der Schwingungen, welche von einem Flüssigkeitsatom auf derselben Stelle gemacht werden, muß — ganz wie bei den dissoziierten Atomen eines Kristalls — gleich dem Ausdruck $e^{-\frac{U_0'}{kT}}$ sein, wobei die Energie U_0' und die Schwingungsperiode τ_0' bei derselben Substanz in beiden Fällen angenähert den gleichen Wert haben muß (sofern dieser Wert von der Wärmeausdehnung unabhängig bleibt, was in Wirklichkeit kaum möglich ist — besonders in bezug auf U_0').

Wir können also den Diffusionskoeffizienten (oder Selbstdiffusionskoeffizienten) einer monoatomaren Flüssigkeit durch die Formel

$$D' = \frac{\delta^2}{6\tau_0'} e^{-\frac{U_0'}{kT}}$$

bestimmen, und daraus den Reibungskoeffizienten f' durch die Einsteinsche Gleichung:

$$f' = \frac{kT}{D'}.$$

Im Falle der geschmolzenen Salze, deren Moleküle — wie im festen Zustand — vollständig in ihre Ionen dissoziiert sind, kann man daraus die elektrische Leitfähigkeit berechnen [indem man in der Gleichung (13)

einfach $\nu = 1$ setzt und die entsprechenden Ausdrücke für verschiedene Ionenarten addiert].

Auf diese Frage wollen wir nicht eingehen, da hier nichts Neues gesagt werden kann.

Es gibt aber eine andere Frage — nämlich die Frage nach der Viskosität der Flüssigkeiten, die mittels der obigen Betrachtungen quantitativ gelöst werden kann.

Bezeichnen wir den Viskositätskoeffizienten der betrachteten (einfachen) Flüssigkeit mit η, so wird die Reibungskraft, mit welcher die Flüssigkeit auf eine sich mit der Geschwindigkeit v bewegende Kugel vom Radius a wirkt, durch die bekannte Stokessche Formel $F = 6\pi\eta a v$ gegeben. Diese hydrodynamische Formel bleibt wie bekannt auch im Bereiche sehr kleiner Radien gültig und kann auf einzelne Moleküle und Atome angewandt werden[1]).

Wir können sie speziell auf den Fall der Atome selbst der betrachteten Flüssigkeit anwenden, indem diese Atome als sehr kleine Kugeln vom Radius a angesehen werden. In diesem Falle muß das Verhältnis $\frac{F}{v} = 6\pi\eta a$ mit unserem Reibungskoeffizienten f' identisch sein. Aus der Gleichsetzung beider Größen ergibt sich folgende Formel für den Viskositätskoeffizienten η:

$$\eta = \frac{\tau_0' k T}{\pi a \delta^2} e^{-\frac{U_0'}{kT}}, \tag{14}$$

welche seine Temperaturabhängigkeit und seine absolute Größe (oder wenigstens Größenordnung) richtig bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind die η-Werte für Hg bei verschiedenen Temperaturen (von — 20 bis 300° C) angeführt, und für jedes (kleinstes) Temperaturintervall die Größen U_0' (in kcal/Mol) und $\frac{\tau_0'}{a\delta^2}$ ($\times 10^{-11}$) berechnet.

t^0 C	— 20		0		50		100		200		300
η	0,0186		0,0169		0,0141		0,0122		0,0101		0,0093
U_0'		1,21		1,23		1,39		1,43		1,41	
$\frac{\tau_0'}{a\delta^2} \times 10^{-11}$		1,55		1,53		1.32		1,14		1.11	

[1]) Zum Beispiel hat Einstein damit die Größe der Zuckermoleküle (aufgelöst in Wasser) berechnet.



U_0' ergibt sich also gleich etwa dem Dreifachen der Schmelzwärme von Quecksilber (0,57 kcal/Mol). Setzt man ferner $a \cong \delta \cong 10^{-8}$ cm, so wird $\tau_0' \cong 10^{-13}$, d. h. auch von der richtigen Größenordnung[1]).

Die obige Formel (14) bleibt gültig nur bei einfachen Substanzen. Im Falle des Wassers z. B. gibt sie für U_0' etwa 5,7 bis 3,6 kcal/Mol (zwischen $t = -9{,}3$ und 100° C), während der Koeffizient $\frac{\tau_0'}{a\delta^2}$ in demselben Temperaturintervall zwischen $6 \cdot 10^7$ und $7{,}2 \cdot 10^8$ variiert. Für geschmolzene Salze bekommt man bessere Resultate, z. B. $U_0' = 5{,}4$ und $\frac{\tau_0'}{a\delta^2} = 1{,}34 \cdot 10^{10}$ für KNO_3, $U_0' = 9{,}45$ und $\frac{\tau_0'}{a\delta^2} = 0{,}37 \cdot 10^{10}$ für $PbCl_2$ (in beiden Fällen wurden die entsprechenden Moleküle als einfache Atome betrachtet, was sicher unrichtig ist). Doch auf die Weiterentwicklung der Theorie für zusammengesetzte Körper wollen wir hier nicht eingehen[2]).

§ 8. Um die prinzipielle Möglichkeit der angeführten Methode zur Berechnung des Viskositätskoeffizienten von Flüssigkeiten zu sichern, werden wir dieselbe Methode noch auf komprimierte Gase anwenden und den entsprechenden Ausdruck von η mit dem üblichen Ausdruck der kinetischen Gastheorie

$$\eta = \varrho D', \tag{15}$$

wo ϱ das spezifische Gewicht des betrachteten Gases bedeutet, vergleichen.

Der elementaren Verrückung δ, mit welcher wir bei der Betrachtung von festen und flüssigen Körpern operierten, entspricht in der Gastheorie die freie Weglänge l. Es sei aber bemerkt, daß der Mittelwert von l^2 nicht gleich $(\bar{l})^2$ ist, sondern doppelt so groß. Berücksichtigt man nämlich die Verteilung der freien Weglängen um den Mittelwert $\bar{l}$ nach der bekannten Clausiusschen Gleichung, so wird

$$\overline{l^2} = \int_0^\infty l^2 e^{-l/\bar{l}} \frac{dl}{\bar{l}} = 2(\bar{l})^2.$$

---

[1]) Wir haben die Größe $\frac{\tau_0'}{a\delta^2}$ als temperaturunabhängig betrachtet, was offenbar nicht genau zutrifft.

[2]) Es sei bemerkt, daß nach Messungen von Warburg, Babo und Faust (siehe L. Brillonin, Journ. de phys. 3, 326, 1922) der Viskositätskoeffizient von Flüssigkeiten sich als eine bei konstantem Volumen konstante, d. h. temperaturunabhängige Größe ergibt. In Wirklichkeit aber könnte in diesem Falle der Einfluß der Temperatur durch den Einfluß des Druckes kompensiert werden.



Daraus folgt für den Selbstdiffusionskoeffizienten des Gases, nach der allgemeinen Formel $D' = \frac{\overline{l^2}}{6\tau'}$,

$$D' = \frac{1}{3}\frac{(\bar{l})^2}{\tau'}, \tag{16}$$

wo τ' die mittlere Zeit der freien (geradlinigen) Bewegung bedeutet. Setzt man $\frac{\bar{l}}{\tau'} = \bar{v} =$ der mittleren Geschwindigkeit der Gasatome, so bekommt man die gewöhnliche Formel für den Diffusionskoeffizienten:

$$D' = \frac{1}{3} \cdot \bar{l} \cdot \bar{v}. \tag{16a}$$

Nach der Einsteinschen Beziehung und der Stokesschen Formel haben wir andererseits

$$f' = \frac{kT}{D'} = 6\pi a \eta,$$

d. h.

$$\eta = \frac{kT}{6\pi a D'}. \tag{17}$$

Aus dem Vergleich dieser Formel mit (15) ergibt sich der folgende Ausdruck für den Atomradius a:

$$a = \frac{kT}{2\pi \varrho D'^2} = \frac{3kT}{2\pi n m \bar{l}^2 \bar{v}^2},$$

wo m die Masse eines Atoms und n deren Anzahl pro Volumeneinheit ($nm = \varrho$) bedeuten. Da $m\bar{v}^2 = 3kT$ und $\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi a'^2 n}$, wo a' der gewöhnliche „gaskinetische“ Atomradius ist, so nimmt die obige Formel die folgende Gestalt an:

$$a = \pi n a'^4. \tag{18}$$

Um diese Beziehung übersichtlicher zu machen, wollen wir noch den mittleren Abstand der Gasatome voneinander durch $r = \frac{1}{\sqrt[3]{n}}$ definieren. Dabei wird

$$\frac{a}{a'} = \pi \left(\frac{a'}{r}\right)^3. \tag{18a}$$

Bei stark komprimierten Gasen ist r von derselben Größenordnung wie a' und deshalb, nach (18a), der „Stokessche“ Radius a von derselben Größenordnung wie der „wahre“ Radius a'.

Es sei bemerkt, daß die Zeit $\tau' = \frac{\bar{l}}{v}$ der freien Bewegung dabei (für gewöhnliche Temperaturen) von der Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-13} sec wird, d. h. von derselben Größenordnung wie unsere obige Verweilzeit $\tau' = \tau_0' e^{-\frac{U_0'}{kT}}$ bei verschwindender U_0'.

Es sei ferner bemerkt, daß für die Berechnung des Viskositätskoeffizienten der Gebrauch der Stokesschen Formel nicht notwendig ist. Man könnte z. B. so fortfahren. Es seien A und B zwei parallele Nachbarschichten der betreffenden Flüssigkeit. Denken wir uns, daß A ruht, während B mit einer (sehr kleinen) Geschwindigkeit auf A gleitet, so bekommen wir für die Kraft K, welche auf die Flächeneinheit von B wirken muß, nach der Definition des Viskositätskoeffizienten den Ausdruck

$$K = \eta \frac{v}{\delta}.$$

Da die Flächeneinheit ungefähr $\frac{1}{\delta^2}$ Atome enthält, so wird die auf jedes Atom wirkende Kraft gleich $F \simeq K\delta^2$. Diese Kraft ist mit der Geschwindigkeit v' eines Atoms relativ zu seiner Umgebung durch die Beziehung $F = fv'$ verknüpft. Da in unserem Falle ungefähr $v' = \frac{1}{3} v$ ist (wegen der relativen Ruhe der Atome derselben Schicht), so folgt

$$\eta = \frac{f}{3\delta},$$

d. h. wegen $f = \frac{kT}{D}$

$$\eta = \frac{2kT}{\delta^3} \tau_0' e^{\frac{U_0'}{kT}},$$

was mit (14) angenähert übereinstimmt $\left(\text{für } a = \frac{\delta}{2\pi}\right)$.

§ 9. Zum Schluß wollen wir die Größe der Verweilzeit τ', für die wir oben den aus der Adsorptionstheorie entnommenen Ausdruck benutzten, etwas näher betrachten und sie direkt aus den Verhältnissen, die dem flüssigen Zustand entsprechen, berechnen.

Während wir im Falle adsorbierter Atome deren Bewegung nur in einer Richtung (normal zur Oberfläche des adsorbierenden Körpers) betrachteten, müssen wir jetzt alle Schwingungsrichtungen als gleichberechtigt berücksichtigen.

Die potentielle Energie eines schwingenden Atoms in einer Entfernung r von seiner Gleichgewichtslage kann — sofern r genügend klein bleibt — in der Form

$$-U_0' + \frac{2\pi^2}{\tau_0^2} m r^2$$

dargestellt werden, wo τ_0 die wahre Schwingungsperiode bedeutet[1]).

Für den Betrag des reduzierten Phasenvolumens, der einer Anzahl n von schwingungsfähigen Atomen entspricht, bekommen wir also

$$\varphi' = n e^{\frac{U_0'}{kT}} \int_0^\infty e^{-\mu r^2} 4\pi r^2 dr = n e^{\frac{U_0'}{kT}} \left(\frac{\pi}{\mu}\right)^{3/2}, \tag{19}$$

wo zur Abkürzung

$$\mu = \frac{2\pi^2 m}{\tau_0^2 k T} \tag{19 a}$$

gesetzt ist.

Wenn V das von dem ganzen Körper eingenommene Volumen bedeutet, so kann das reduzierte Phasenvolumen, welches einem aus seiner Gleichgewichtslage losgerissenen und nach einer nächsten Gleichgewichtslage übergehenden Atom entspricht, durch die Formel

$$\varphi'' = V - b \tag{20}$$

ausgedrückt werden, wo b etwa das „wahre“ Volumen der n Atome bedeutet.

Betrachten wir unseren aus n Atomen bestehenden Körper in einem willkürlichen Augenblick t, so werden nur $n' < n$ Atome um irgend eine Gleichgewichtslage schwingen, während die anderen $n'' = n - n'$ den Übergang von einer Gleichgewichtslage zur nächsten machen. Das Verhältnis $\frac{n''}{n'}$ muß offenbar gleich dem Verhältnis der entsprechenden reduzierten Phasenvolumina $\frac{\varphi''}{\varphi'}$ sein. Andererseits muß (nach einem für beliebige ergodische oder quasi-ergodische Systeme geltenden Satze) dieses Verhältnis gleich dem Verhältnis der Zeiten τ'' und τ', die ein Atom durchschnittlich in beiden Zuständen verbringt, sein. Wir haben also

$$\frac{\tau''}{\tau'} = \frac{\varphi''}{\varphi'}.$$

Die Zeit τ'' ist näherungsweise gleich $\frac{\delta}{v}$, wo v die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung $\left(v \backsim \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\right)$ bedeutet. Deshalb können wir aus

[1]) Vgl. meine schon zitierte Arbeit, ZS. f. Phys. **26**, 124—125, 1924.

der obigen Gleichung mittels (19) und (20) die uns interessierende Größe τ' berechnen. Es ergibt sich in solcher Weise die Formel (4a)

$$\tau' = \tau'_0 e^{\frac{U'_0}{kT}}$$

mit

$$\tau'_0 = \frac{\delta}{v} \frac{n}{V - b} \left(\frac{\pi}{\mu}\right)^{3/2} = \frac{\delta}{\delta'^3} \frac{kT}{2\pi m} \tau_0^3, \tag{21}$$

wo

$$\delta'^3 = \frac{V - b}{n} \tag{21a}$$

das sich auf ein Atom beziehende Kovolumen bedeutet. Da δ' von derselben Größenordnung wie δ sein muß, so erhalten wir aus (21)

$$\frac{\tau'_0}{\tau_0} \simeq \frac{\tau_0^2}{\delta^2} \frac{kT}{2\pi m} \simeq \left(\frac{\tau_0}{\delta/v}\right)^2. \tag{21b}$$

Wie schon oben behauptet, wird bei gewöhnlichen Temperaturen δ/v von derselben Größenordnung wie τ_0 und deshalb $\tau'_0 \sim \tau_0$, im Einklang mit unserer Annahme bezüglich der Definition von τ'_0 [in Gleichung (4a)]. Es würde aber vielleicht richtiger sein, für τ'_0 den Ausdruck (21a) zu benutzen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. I. Estermann für die Durchsicht des Manuskripts und der Korrektur herzlich danken.

Dem International Education Board bin ich für die Gelegenheit, ins Ausland zu reisen, ebenfalls zum Danke verpflichtet.

Hamburg, Dezember 1925.

Die Rolle des Wärmeübergangs beim Vergleich von Wärmeleitzahlen nach Despretz.

Von M. Jakob und S. Erk in Charlottenburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1925.)

1. Das Verfahren von Despretz. Gelegentlich der Auswahl eines geeigneten Verfahrens zum Vergleich der Wärmeleitfähigkeit von Metallstäben haben wir auch das bekannte, besonders einfache Verfahren von Despretz einer kritischen Betrachtung unterzogen. Dabei stellte sich heraus, daß die noch vielfach übliche Elimination der Wärmeübergangszahl der Stäbe unter Umständen Fehler von vielen Prozenten verursacht. Diese kann man durch besondere Abkühlungsversuche vermeiden, die an jedem zu untersuchenden Stabe neben dem Hauptversuch angestellt werden müssen [1]). Der heutige Stand der Forschung gestattet aber, auch ohne besondere Versuche den Einfluß des Wärmeübergangs zu berücksichtigen. Dies soll hier dargelegt werden.

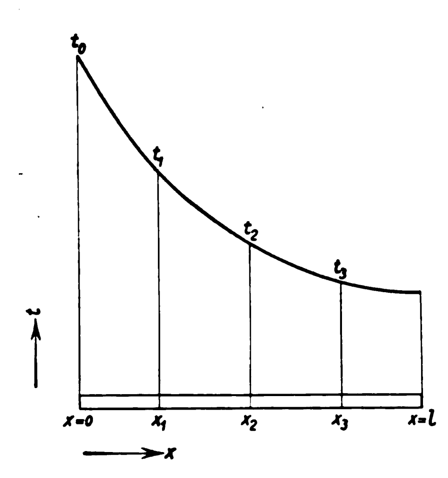


Fig. 1. Axiale Temperaturverteilung in einem Stabe.

Bei dem Verfahren nach Despretz werden die zu vergleichenden Stäbe an dem einen Ende auf ein und derselben Temperatur gehalten, im übrigen aber unter möglichst gleichen Oberflächenbedingungen (z. B. vergoldet und poliert) der Abkühlung durch die Luft des Versuchsraumes überlassen. Nach einiger Zeit stellt sich dann in dem Stabe der in der Fig. 1 dargestellte Temperaturverlauf ein [2]). Zu seiner Berechnung geht man aus von der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 t}{d x^2} - \frac{\alpha u}{\lambda f} \cdot t = 0. \qquad (1)$$

[1]) Siehe z. B. A. Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Aufl. 1906, Bd. III, S. 453, Ziff. 24.

[2]) Die Temperatur kann im ganzen Querschnitt als konstant angenommen werden.

Unter der Annahme, daß $\frac{\alpha}{\lambda}$ unabhängig von x und t sei, führt die Integration von Gleichung (1) zu dem allgemeinen Integral

$$t = A \cdot e^{-\sqrt{\frac{\alpha u}{\lambda f}} \cdot x} + B \cdot e^{+\sqrt{\frac{\alpha u}{\lambda f}} \cdot x} = A \cdot e^{-mx} + B \cdot e^{+mx}. \tag{2}$$

Hierin bedeutet:

t_0 die Temperatur des Stabendes $x = 0$,
t die Temperatur des Stabes an der Stelle x,
u den Umfang des Stabes,
f die Querschnittsfläche des Stabes,
α die Wärmeübergangszahl zwischen Stab und Umgebungsluft,
λ die Wärmeleitzahl des Stabmaterials,
$m = \sqrt{\frac{\alpha u}{\lambda f}}$;
A und B sind Integrationskonstanten.

Man mißt nun an drei Stellen x_1, x_2, x_3 eines Stabes, die unter sich gleichen Abstand haben, die Temperatur des Stabes (t_1, t_2, t_3) und setzt

$$\frac{t_1 + t_3}{t_2} = 2n. \tag{3}$$

Die Temperaturen der Stellen x_1, x_2, x_3 des Vergleichsstabes von gleicher Länge, Querschnittsform und Oberflächenbeschaffenheit seien t_1', t_2', t_3' und

$$\frac{t_1' + t_3'}{t_2'} = 2n'. \tag{3a}$$

Dann wird[1])

$$\frac{\ln\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right)}{\ln\left(n' + \sqrt{n'^2 - 1}\right)} = \frac{\sqrt{\frac{\alpha u}{\lambda f}}}{\sqrt{\frac{\alpha' u'}{\lambda' f'}}} = \frac{m}{m'}. \tag{4}$$

Da bei gleicher Gestalt der Versuchsstäbe

$$\frac{u}{f} = \frac{u'}{f'}, \tag{5}$$

so folgt aus (4):

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\alpha'}{\alpha}\left[\frac{\ln\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right)}{\ln\left(n' + \sqrt{n'^2 - 1}\right)}\right]^2. \tag{6}$$

[1]) Die ausführliche Ableitung siehe z. B. bei A. Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. III, S. 451.

Bisher hat man bei der einfachsten Form des Verfahrens auch noch $\alpha = \alpha'$ gesetzt[1]) und das gesuchte Verhältnis $\lambda' : \lambda$ aus der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \left[\frac{\ln(n + \sqrt{n^2 - 1})}{\ln(n' + \sqrt{n'^2 - 1})}\right]^2. \tag{6a}$$

2. Verschiedenheit des Wärmeübergangs bei verschiedenen Stäben. Da man jetzt in der Lage ist, den Einfluß der Dicke und Temperatur des Stabes und der Differenz zwischen der Temperatur des Stabes und der Umgebung auf die Wärmeübergangszahl α nach einer grundlegenden Arbeit von Nusselt[2]) abzuschätzen, so kann man auch die Zulässigkeit der Annahme $\alpha = \alpha'$ beurteilen. Dies soll im folgenden an Hand einiger Rechenbeispiele geschehen.

Wir betrachten verschiedene kreisrunde Stäbe vom Durchmesser 1,2 cm und der Länge 30 cm. Das eine Ende werde ständig auf 50° gehalten, die Raumtemperatur sei 20°. Sämtliche Stäbe seien vergoldet und poliert, so daß man die Wärmeabgabe durch Strahlung zunächst vernachlässigen kann. Werkstoff und Wärmeleitzahl λ der Stäbe sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1. Wärmeleitzahl einiger Metalle und Legierungen.

Werkstoff	λ [$cal.cm^{-1}.s^{-1}.Grad^{-1}$]	λ [$kcal.m^{-1}.h^{-1}.Grad^{-1}$]
Kupfer	0,92	330
Aluminiumlegierung mit 8 Proz. Kupfer	0,30	108
Nickel	0,140	50
Nickelstahl mit 30 Proz. Nickel . . .	0,03	10,8
Antimon-Cadmium-Legierung mit $66^2/_3$ Proz. Antimon und $33^1/_3$ Proz. Cadmium	0,003	1,08

Nusselts Ableitungen gelten zwar streng nur für sehr lange Stäbe von überall gleicher Oberflächentemperatur. Man wird aber annehmen dürfen, daß sie auch für Stäbe mit axialem Temperaturgefälle nach Fig. 1 mit genügender Annäherung verwendbar sind, wenn man die mittlere Oberflächentemperatur des jeweils betrachteten Stabstückes zugrunde legt. Mit dieser Einschränkung ist

$$\alpha = \frac{\lambda_{L.m}}{d} \cdot \varphi \left[\frac{d^3 \cdot \gamma_m'^2 (T_W - T_L)}{g \cdot \eta_m^2 \cdot T_m}\right]. \tag{7}$$

[1]) Siehe z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. der praktischen Physik. 14. Aufl., 1923.
[2]) W. Nusselt, Gesundheitsingenieur 1915, Nr. 42 und 43.

Dabei bedeutet:

d den Stabdurchmesser,

$T_W = t_W + 273$ die mittlere Temperatur der Staboberfläche (Wandtemperatur),

$T_L = t_L + 273$ die mittlere Umgebungstemperatur (Lufttemperatur),

$$T_m = \frac{T_W - T_L}{\ln \frac{T_W}{T_L}},$$

$\gamma_m = \frac{\gamma_L \cdot T_L}{T_m}$, wenn γ_L die Dichte der Luft bei der Temperatur T_L ist,

$\eta_m = \frac{1}{T_W - T_L} \cdot \int_{T_L}^{T_W} \eta \, dT$, wenn η die Zähigkeit der Luft ist,

$\lambda_m = \frac{1}{T_W - T_L} \int_{T_L}^{T_W} \lambda_L \, dT$, wenn λ_L die Wärmeleitzahl der Luft ist.

φ eine Funktion.

α ist also abhängig von der Temperatur des Stabes, die selbst noch nicht bekannt ist, und muß daher durch ein Näherungsverfahren berechnet werden. Da bei den unseren Rechnungen zugrunde gelegten Verhältnissen der Einfluß der absoluten Temperatur des Stabes auf α klein ist gegenüber dem Einfluß der Temperaturdifferenz $T_W - T_L$ zwischen Stab und Umgebung[1]), so genügt es, die Wärmeübergangszahl α der Stäbe mit $T_L = 293$ nur als Funktion von $T_W - T_L$ zu berechnen und darzustellen (s. Fig. 2), und man kann dann zur Vereinfachung die Stabtemperatur von der Außentemperatur als Nullpunkt zählen, so daß statt $T_W - T_L$ von nun an t geschrieben werden kann. In Fig. 2 ist ferner gestrichelt die von Nusselt (a. a. O.) berechnete Kurve für einen Stab von 25 mm Durchmesser und $T_L = 288$ zum Vergleich eingetragen. Beide Kurven gelten für den Wärmeübergang an trockene Luft von 760 mm Quecksilbersäule.

Die aus Fig. 2 zu entnehmenden Werte von α sind nun in Gleichung (2) einzusetzen, deren Integrationskonstanten A und B aus den Grenzbedingungen bestimmt werden müssen.

Eine Grenzbedingung für einen Stab von endlicher Länge lautet:

$$t = t_0 \text{ für } x = 0. \tag{8a}$$

---

1) Vgl. W. Nusselt a. a. O., Fig. 6 und 7.

Die zweite Grenzbedingung gewinnen wir aus folgender Überlegung: Wäre am Stabende $x = l$ (s. Fig. 1) die ganze bei $x = 0$ in den Stab eintretende Wärmemenge bereits an die Luft abgegeben, so wäre hier $\frac{dt}{dx} = 0$, die Tangente an die t, x-Kurve, also horizontal. Dann könnte man, ohne an der Wärmeströmung oder dem Temperaturfeld etwas zu

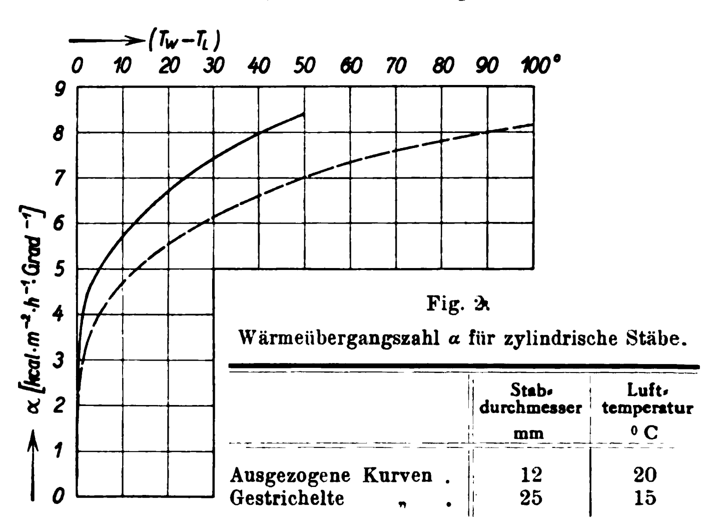


Fig. 2.
Wärmeübergangszahl α für zylindrische Stäbe.

	Stabdurchmesser mm	Lufttemperatur °C
Ausgezogene Kurven .	12	20
Gestrichelte „ .	25	15

ändern, an das Stabende einen zweiten ganz gleichen Stab anlegen, der an seinem anderen Ende wieder auf der Temperatur t_0 gehalten würde, und man hätte dann als zweite Grenzbedingung

$$t = t_0 \text{ für } x = 2l. \tag{8}$$

In Wirklichkeit wird am Stabende $x = l$ noch eine gewisse Wärmemenge aus dem Stabe axial abströmen und durch die freie Stirnfläche des Stabes an die Luft übergehen. Da diese Wärmemenge bei nicht zu kurzen Stäben sehr gering ist, so kann man ohne merklichen Fehler α für die vertikale Stirnfläche und für die zylindrische Mantelfläche an der Stelle $x = l$ gleich groß annehmen. Denkt man sich nun zwischen die beiden bei $x = l$ aneinandergesetzten Stäbe noch ein Stück von der Länge $\xi = \frac{2f}{u}$ zwischengeschoben, so gibt dieses Stück gerade die Wärmemenge radial an die Luft ab, die den Enden der beiden Stäbe noch von links und rechts axial zuströmt. Ein an beiden Enden auf die Temperatur t_0 gebrachter Stab von der Länge $s = 2l + 2\frac{f}{u}$ ergibt also

zwischen $x = 0$ und $x = l$ genau den gleichen Temperaturverlauf wie der einseitig auf t_0 erhitzte Stab von der Länge l. Als zweite Grenzbedingung wird man somit

$$t = t_0 \text{ für } x = s = 2\left(l + \frac{f}{u}\right) \tag{8 b}$$

einzuführen haben.

Bei den auf Seite 672 angegebenen Abmessungen wird $\frac{f}{u} = 0{,}003$ (in Metern), so daß wir also das Temperaturgefälle in unseren 30 cm langen, einseitig erwärmten Stäben berechnen können aus dem Temperaturverlauf beiderseits auf t_0 erwärmter Stäbe von 60,6 cm Länge.

Die Integration von Gleichung (2) ergibt mit den Grenzbedingungen (8 a) und (8 b):

$$t = t_0 \cdot \frac{e^{\frac{ms}{2}} \cdot e^{-mx} + e^{-\frac{ms}{2}} \cdot e^{mx}}{e^{\frac{ms}{2}} + e^{-\frac{ms}{2}}}, \tag{9}$$

und hieraus erhält man als Mittelwert über die ganze Stablänge:

$$t_m = \frac{1}{s}\int_{x=0}^{x=s} t\,dx = \frac{t_0}{\frac{ms}{2}} \cdot \mathfrak{T}\mathfrak{g}\,\frac{ms}{2}. \tag{10}$$

Der Rechnungsgang gestaltet sich nun folgendermaßen: Man nimmt für einen der Vergleichsstäbe zunächst α willkürlich an und berechnet damit t_m. Dann entnimmt man das zu t_m gehörige α aus Fig. 2, rechnet damit wieder t_m und wiederholt dies Verfahren so lange, bis zwei aufeinander folgende Berechnungen keine Änderung in α und t_m mehr ergeben. Hat man so den richtigen Wert von α gefunden, so kann man nach Gleichung (9) den örtlichen Temperaturverlauf berechnen. Die gestrichelten Kurven der Fig. 3 zeigen das Ergebnis der Berechnungen.

Tabelle 2.

Wärmeübergangszahlen bei der mittleren Stabtemperatur t_m und Fehler in λ beim Vergleich mit Kupfer nach Gleichung (6 a)

Material des Stabes	α [kcal . m^{-2} . h^{-1} . $Grad^{-1}$]	Fehler in λ Proz.
Kupfer	7,1	0
Aluminium-Legierung	6,63	8
Nickel	6,22	14
Nickelstahl	5,4	32
Antimon-Cadmium-Legierung	4,4	61

Tabelle 2 enthält die zu den Temperaturmitteln der einzelnen Stäbe gehörigen Werte der Wärmeübergangszahl α, deren Verschiedenheit bei Anwendung von Gleichung (6a) vernachlässigt wird. Wie große Fehler man dabei in λ macht, ist aus der letzten Spalte der Tabelle ersichtlich.

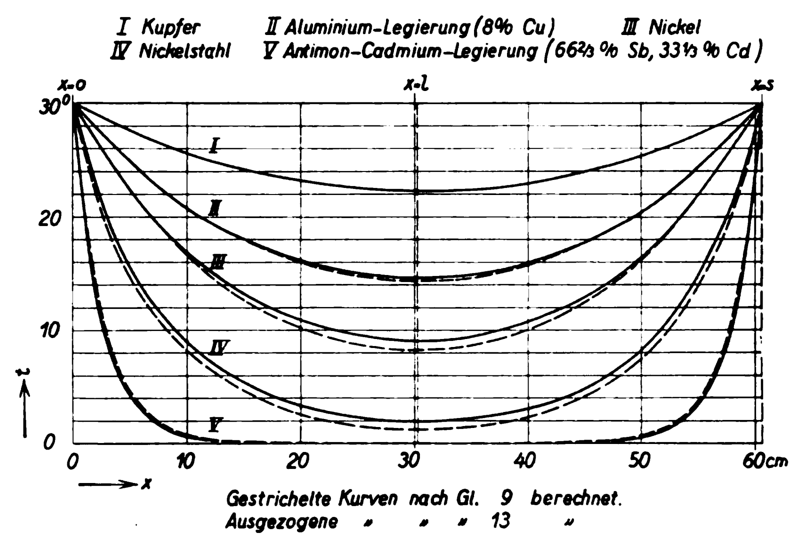


Fig. 3. Axiale Temperaturverteilung in verschiedenen Metallstäben.

3. Die Veränderlichkeit des Wärmeübergangs längs eines Stabes. Sämtliche Rechnungen wurden bisher durchgeführt unter der Annahme, daß die Wärmeübergangszahl für jeden einzelnen Stab über die ganze Länge konstant ist. Da α jedoch von der Temperaturdifferenz zwischen Stab und Umgebung abhängt, so hat es an den warmen Stabenden einen anderen Wert als in der Mitte. Bei dem Stab aus Nickelstahl ist z. B.

$$\alpha_{x=0} = 7{,}4 \text{ und } \alpha_{x=\frac{s}{2}} = 3{,}7.$$

Diese Änderung von α erfordert also wohl Beachtung. Leider ist es aber nicht möglich, die Differentialgleichung (1) für veränderliche Werte von α zu integrieren, schon weil die Temperaturabhängigkeit von α in analytischer Form nicht bekannt ist und, wenn sie bekannt wäre, wohl auch aus mathematischen Gründen. Einen einfachen Ausweg bietet die Differenzenrechnung. Die der Gleichung (1) entsprechende Differenzengleichung lautet:

$$\frac{\Delta^2 t}{(\Delta x)^2} = \frac{\alpha u}{\lambda f} \cdot t = m^2 t. \tag{11}$$

$\Delta^2 t$ bringt man auf die Rekursionsformel

$$\Delta^2 t = t_{\nu+1} + t_{\nu-1} - 2 t_\nu, \tag{12}$$

indem man von $x = 0$, $t = t_0$ in Schritten Δx weitergeht und den Abszissen Δx, $2\Delta x$, $3\Delta x \ldots$ die Temperaturen t_1, t_2, $t_3 \ldots$ zuordnet. Aus Gleichung (11) und (12) folgt nach einer einfachen Umformung

$$t_{\nu+1} = t_\nu\left[(\Delta x)^2 . m_\nu^2 + 2\right] - t_{\nu-1}. \tag{13}$$

m_ν bedeutet dabei den der Temperatur t_ν entsprechenden Wert von m. Man hat also die Möglichkeit, die Änderung von α zu berücksichtigen[1].

Wir haben nun für unsere Stäbe Gleichung (13) im allgemeinen in Schritten von 10 zu 10 cm ausgewertet[2]. Dabei lautet die Formel für den Endpunkt des ersten Schrittes:

$$t_{x=0,2} = t_{x=0,1}\,(0{,}01\, m^2_{x=0,1} + 2) - t_{x=0}. \tag{14}$$

Hierin ist nur $t_{x=0}$ bekannt, es muß also zunächst $t_{x=0,1}$ noch angenommen werden. Ob diese Annahme richtig ist, ergibt sich aus der Grenzbedingung Gleichung (8b), die besagt, daß der errechnete Linienzug durch den Punkt $x = s$, $t = t_0$ gehen muß.

Nötigenfalls muß die Rechnung mit anderen Werten $t_{x=0,1}$ so lange wiederholt werden, bis diese Bedingung erfüllt ist.

In Fig. 3 sind die nach Gleichung (13) gewonnenen Temperaturkurven ausgezogen gezeichnet. Man erkennt, daß die Rechnung nach Gleichung (13) und nach Gleichung (9) für die größten und kleinsten Werte von λ nur sehr wenig voneinander abweichende Kurven ergibt, wie auch nicht anders zu erwarten war, da für die Werte $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$ die Gleichungen (9) und (13) zum selben Ergebnis führen. Für mittlere Werte von λ ist jedoch der Gleichung (13) eine größere Genauigkeit zuzusprechen (s. Tab. 3).

Tabelle 3. Mittelwerte der Wärmeübergangszahlen und Fehler in λ bei Berechnung nach Gleichung (6) statt nach Gleichung (13).

Material des Stabes	α [kcal . m^{-2} . h^{-1} . Grad^{-1}]	Fehler in λ Proz.
Kupfer	7,08	0
Aluminium-Legierung	6,62	0
Nickel	6,23	0
Nickelstahl	5,23	3
Antimon-Cadmium-Legierung	(2,5)	(77)

[1]) Auch Änderungen von λ mit der Temperatur könnte man in Rechnung setzen; doch soll hiervon abgesehen werden.

[2]) Die Berechnung der Kurve für die Antimon-Cadmium-Legierung erforderte in der Nähe der Stabenden Schritte von etwa 2 cm Länge.

Der Mittelwert der zu den einzelnen Temperaturintervallen $t_1 - t_0$, $t_2 - t_1$ usw. gehörigen Wärmeübergangszahlen α wurde für die einzelnen Stäbe gerechnet und in Tabelle 3 zusammengestellt. Daneben enthält die Tabelle die Fehler, die man macht, wenn man zwar den Unterschied von α bei verschiedenen Metallen berücksichtigt, aber mit der Gleichung (6) statt mit der Differenzengleichung (13) rechnet.

Bei den höheren Werten von λ ist dieser Fehler gering, immerhin beeinflußt er bei Nickelstahl das Ergebnis der Messung der Wärmeleitzahl noch um etwa 3 Proz. Bei schlechten Leitern, wie der Antimon-Cadmium-Legierung, wird der Fehler sehr beträchtlich. Der letzten Zeile der Tabelle ist aber kein so großes Gewicht beizulegen, da die Fig. 2 für kleine Übertemperaturen $T_W - T_L$ wenig genaue Werte von α ergibt. Für schlechte Wärmeleiter eignet sich übrigens, wie bekannt, die Despretzsche Methode überhaupt nicht.

4. Einfluß der Strahlung. Es möge nun noch kurz der Einfluß der Strahlung besprochen werden. Mit Berücksichtigung der Wärmeabgabe des Stabes durch Strahlung geht Gleichung (6) über in

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\alpha_1' + \alpha_2'}{\alpha_1 + \alpha_2} \cdot \left[\frac{\ln\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right)}{\ln\left(n' + \sqrt{n'^2 - 1}\right)}\right]^2. \tag{6b}$$

Hierin ist mit α_1 bzw. α_1' der Leitungsanteil von α bzw. α' bezeichnet und mit α_2 bzw. α_2' der Strahlungsanteil.

α_2 ist definiert durch die Gleichung

$$\alpha_2 = \frac{Q}{F \cdot (T_W - T_R)}, \tag{15}$$

worin

Q die in der Zeiteinheit durch Strahlung abgegebene Wärmemenge,

F die strahlende Staboberfläche und

T_R die absolute Temperatur der Wände des Beobachtungsraumes

bedeuten.

Q kann man berechnen aus der Gleichung

$$Q = \sigma \cdot F \cdot (T_W^4 - T_R^4). \tag{16}$$

wenn σ die Strahlungszahl der Staboberfläche ist.

Für Gold beträgt das Reflexionsvermögen im ultraroten Spektrum im Mittel 97 Proz. von dem des schwarzen Körpers. Somit ist

$$\sigma = 0{,}03 \cdot 4{,}9 \cdot 10^{-8} \,[\mathrm{kcal} \cdot \mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{h}^{-1} \cdot \mathrm{Grad}^{-4}]. \tag{17}$$

Mit diesem Werte wird z. B. bei dem Stabe aus der Aluminium-Legierung, für den $T_W - T_R = 19{,}26^0$, also $T_W = 273 + 20 + 19 = 312$ ist:

$$\alpha_2 = 0{,}161.$$

Für den gleichen Fall ist $\alpha_1 = 6{,}63$; mit Berücksichtigung der Strahlung wird also α um rund $2^1/_2$ Proz. größer. Jedoch beträgt die Korrektur von $\lambda' : \lambda$ nicht so viel, da auch α' durch die Strahlung erhöht wird. Versilberung statt Vergoldung der Stäbe empfiehlt sich nicht, da Silber zu leicht oxydiert. Haltbarer wäre Vernickelung, doch beträgt dann wegen des geringeren Reflexionsvermögens von Nickel α_2 schon rund 17 Proz. von α_1, und da der Wert α_2 leicht um 10 Proz. falsch sein kann, können dadurch Fehler von 1 Proz. oder mehr ins Gesamtergebnis eingehen. Zweckmäßigerweise wird man α_2 für eine bestimmte Oberflächenbeschaffenheit aus den vorläufig berechneten Temperaturkurven der Stäbe ermitteln, zu den Ordinaten der Fig. 2 addieren und so eine neue Kurve für α ableiten, die dann der endgültigen Berechnung zugrunde zu legen ist.

5. Berücksichtigung des Wärmeübergangs bei der Auswertung. In den bisherigen Ausführungen haben wir, von einem gegebenen Wert für λ ausgehend, gezeigt, welchen Einfluß die einzelnen Teilvorgänge der Wärmeabgabe eines Stabes auf das Temperaturgefälle längs seiner Achse ausüben. Für die Anwendung bei einer Messung ist umgekehrt λ aus gemessenen Temperaturwerten zu bestimmen. Man muß also Gleichung (13) nach λ auflösen. Dies ergibt:

$$\lambda = \frac{\alpha u}{f} \cdot \frac{t_\nu \cdot (\Delta x)^2}{t_{\nu-1} + t_{\nu+1} - 2 t_\nu} . \tag{18}$$

Der Vergleich dieser Formel mit Gleichung (6) zeigt, daß die Rechnung nach der Differenzengleichung einfacher und bequemer ist.

Gleichung (18) liefert die Wärmeleitzahl unmittelbar, nicht nur einen Verhältniswert. Ebenso könnte man Gleichung (6) ersetzen durch:

$$\lambda = \frac{\alpha u}{f} \cdot \frac{1}{\left[\ln\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right)\right]^2} . \tag{19}$$

Hiernach wäre die Stabmethode zur Absolutmessung der Wärmeleitzahl verwendbar. In diesem Falle geht jedoch die Ungenauigkeit von α in das Ergebnis ein und diese wird man auch nach den Forschungen Nusselts noch auf mehrere Prozent schätzen müssen. Vergleicht man jedoch zwei Stäbe aus einem Stoff von annähernd gleicher Wärmeleitzahl (z. B. zwei Aluminium-Legierungen), so bleibt man mit beiden Stäben in annähernd dem gleichen Temperaturbereich und muß dann nur die Unsicherheit der Verhältniswerte von α mit in Kauf nehmen, die viel geringer ist. Es empfiehlt sich also, auch bei Benutzung von Gleichung (18) das Verfahren als Vergleichsverfahren anzuwenden.



Auch wenn man α nach besonderen Abkühlungsversuchen in jedem Einzelfalle berechnet, dürfte es nicht leicht sein, eine wesentlich größere Genauigkeit zu erzielen als durch Annahme der allgemeinen, theoretisch und experimentell wohl begründeten Funktion nach Nusselt.

Umgekehrt kann übrigens Gleichung (18) dazu dienen, den Wärmeübergang von einem Stabe an Luft (allerdings bei nicht überall gleicher Oberflächentemperatur) einfach zu bestimmen, wenn seine Wärmeleitzahl bekannt ist. Man muß hierzu nur die Temperatur in dem Stabe an einigen Stellen messen, und vermeidet die Bestimmung der übergehenden Wärmemenge, die meistens mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist.

6. Kritik der Genauigkeit. Zum Schluß noch einige Worte über die mit Gleichung (18) erreichbare Meßgenauigkeit: Die Durchrechnung eines Zahlenbeispieles entsprechend den in Fig. 3 für die Aluminium-Legierung dargestellten Verhältnissen (einseitig erwärmter Stab von 30 cm Länge) ergibt, daß ein Fehler von $0{,}1^0$ in der Temperaturmessung bereits mehrere Prozent in λ ausmacht, wobei es aber notwendig ist, bei den Rechnungen noch die hundertstel Grad mitzuführen, weil die Methode auch gegen rechnerische Ungenauigkeiten sehr empfindlich ist. Man wird also bestrebt sein, die Differenz $t_{\nu+1} + t_{\nu-1} - 2t_\nu$ möglichst groß zu machen. Man darf also nicht etwa die Wärmeabgabe der Stäbe an die Umgebung verringern, z. B. durch Unterdrückung der Konvektion, was bereits Wiedemann und Franz[1]) mit negativem Erfolg versucht haben. Ein brauchbares Mittel ist dagegen die Vergrößerung der Meßlänge Δx. Dabei muß man aber beachten, daß in Gleichung (18) die Annahme enthalten ist, daß α und λ in dem Bereich $2\Delta x$ konstant sind. Man darf also Δx auch nicht zu groß wählen. Die gleiche Schwierigkeit besteht, wenn man t_0 größer macht. Nötigenfalls muß man durch graphische Interpolation noch weitere Punkte zwischen den gemessenen Temperaturpunkten ermitteln, λ aus je drei Punkten für die einzelnen Teile der Temperaturkurve berechnen und aus den so erhaltenen Werten für λ das Mittel bilden oder den Temperaturkoeffizienten berechnen.

Eine andere wirksamere Möglichkeit zur Vergrößerung der Meßgenauigkeit, auf die schon Diesselhorst[2]) aufmerksam gemacht hat, besteht darin, statt des einen Endes beide Enden des Versuchsstabes zu erwärmen. Die nach Gleichung (9) berechneten Temperaturkurven für einen einseitig und einen zweiseitig erwärmten Stab aus der Aluminium-

[1]) G. Wiedemann und R. Franz, Pogg. Ann. 89, 497, 1853.

[2]) H. Diesselhorst, Enzykl. d. Math. Wiss., 5. Band, 1. Teil, S. 217.



Legierung sind in Fig. 4 dargestellt. Sie zeigen, daß bei zweiseitiger Erwärmung die Temperatur über die Stablänge und somit auch α und λ viel weniger veränderlich sind[1]). Dabei ist aber, wenn man z. B. die Temperaturen $t_{\nu+1}$, t_ν und $t_{\nu-1}$ bei $x = 5$, $x = 15$ und $x = 25$ cm mißt, die für die Genauigkeit der Messung und Rechnung maßgebende Differenz $t_{\nu+1} + t_{\nu-1} - 2t_\nu$ sogar größer als bei einseitig erwärmtem Stabe. In der gleichen Abbildung ist noch zum Vergleich gestrichelt die Temperaturkurve für einen unendlich langen Stab eingetragen.

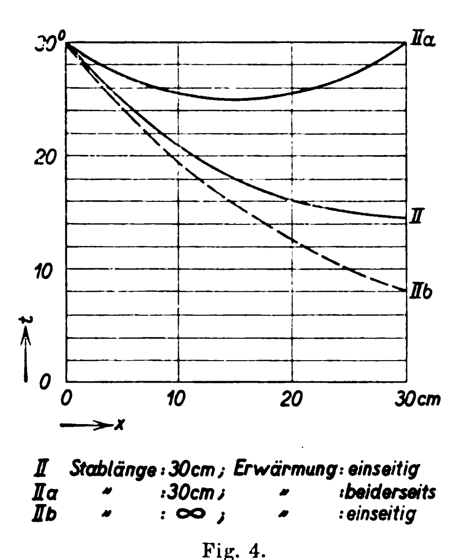


Fig. 4.
Axiale Temperaturverteilung in gleichlangen ein- oder zweiseitig erwärmten Stäben.

Bei richtiger Bewertung der mit Thermoelementen erreichbaren Meßgenauigkeit und der noch bestehenden Unsicherheit unserer Kenntnis von α, die übrigens nach dem auf Seite 680 angedeuteten Meßverfahren verbessert werden könnte, wird man dem Despretzschen Verfahren, auch mit allen oben angegebenen Verbesserungen, heute im allgemeinen höchstens eine Genauigkeit von einigen Prozent zuerkennen dürfen. Nur beim Vergleich von Stäben mit nicht sehr verschiedener Wärmeleitfähigkeit wird man eine größere Genauigkeit erreichen können.

Messungen, bei denen der Wärmeübergang nach Gleichung (6a) eliminiert wurde, sind dagegen, wie aus den letzten Spalten der Tabelle 2 hervorgeht, mit sehr viel größeren Fehlern behaftet. Das gilt z. B. für

[1]) Die Kurve II in Fig. 4 ist identisch mit Kurve II in Fig. 3.

die Messungen von Wiedemann und Franz[1]) bei der berühmten Untersuchung, die zur Aufstellung des nach ihnen benannten Gesetzes führte. Auch bei der Vergleichsmessung an ungehärtetem und gehärtetem Stahl[2]), die Kohlrausch ausgeführt hat, ist die Verschiedenheit von α nicht erkannt worden; daß man α in Gleichung (6) ohne weiteres eliminieren dürfe, wird auch neuerdings noch (1922) in dem Lehrbuch der Physik von Chwolson[3]) behauptet. Endlich bringt noch die neueste Auflage (1923) des Lehrbuchs der praktischen Physik von F. Kohlrausch die Despretzsche Methode nach Gleichung (6a) als Übungsaufgabe, ohne Hinweis darauf, daß eine Korrektur wegen der Verschiedenheit des Wärmeübergangs bei verschieden gut leitenden Stäben fast immer unerläßlich ist. Daher schien uns die vorstehende, etwas ausführlichere Behandlung dieses Gegenstandes nicht überflüssig.

Zusammenfassung: Das Despretzsche Verfahren liefert fehlerhafte Verhältniswerte der Wärmeleitfähigkeit, wenn man die Abhängigkeit des Wärmeübergangs von dem Temperaturunterschied zwischen Versuchsstab und Luft vernachlässigt. Durch Berücksichtigung dieser Abhängigkeit läßt sich das Verfahren auch ohne besondere Abkühlungsversuche verbessern, durch Anwendung der Differenzenrechnung in der Auswertung vereinfachen. Eine Genauigkeit von etwa 1 Proz. kann man einstweilen nur beim Vergleich von Stäben erreichen, deren Wärmeleitzahl nicht sehr verschieden ist.

---

1) G. Wiedemann und R. Franz, a. a. O.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **33**, 678, 1888.

3) O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, 2. Aufl., 1923, 3. Bd., 1. Abt., S. 377.

(Mitteilung aus dem Physik. Institut der Universität Bonn.)

Zur Struktur der negativen Sauerstoffbanden.

Von **R. Frerichs** in Bonn.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1925.)

Mit einer näher beschriebenen Lichtquelle werden fünf Gruppen des negativen Sauerstoffbandenspektrums im roten, gelben und grünen Teil des Spektrums in der ersten Ordnung eines 6,4 m-Gitters photographiert. Die aufgelösten Teile der linienreichen Banden werden in Serien geordnet und auf Grund von Kombinationsbeziehungen wird daraus ein Kantenschema aufgestellt.

An der Kathode der Glimmentladung in Sauerstoff tritt ein Bandenspektrum auf, das aus einer Reihe von scheinbar regellosen Linienanhäufungen im grünen, gelben und roten Teil des Spektrums besteht. Aus der Zahl der älteren Messungen[1]) sei hier auf eine Arbeit von Steubing[2]) verwiesen, der die erste Photographie von vier derartigen Gruppen nach Aufnahmen mit kleiner Dispersion wiedergibt. In jüngster Zeit sind drei dieser Gruppen von G. Cario in Göttingen mit einem 6,5-m-Gitter aufgenommen worden, und F. Holland hat sich der Mühe unterzogen, daraus ungefähr 900 Linien auszumessen[3]), ohne jedoch irgendwelche Anhaltspunkte für eine Analyse geben zu können. Gleichzeitig und unabhängig davon sind im Bonner Institut die gleichen Gruppen und, außer einer vierten, schon von Steubing angegebenen, noch eine weitere, bisher unbekannte bei 6800 Å.-E. gelegene Gruppe ebenfalls mit einem großen Konkavgitter untersucht worden[4]). Das Auftreten weiterer schwacher Linien macht es wahrscheinlich, daß sich die Banden noch weiter nach Rot fortsetzen.

Als Lichtquelle wurde dabei eine Form der Glimmentladung gewählt, die sich nach Versuchen des Verfassers vielfach zur lichtstarken Erzeugung von Bandenspektren bewährt hat. Eine Glaskugel — 3-Literkolben — sitzt mit einem weiten Schliff unmittelbar auf einer Gaede-Stahlpumpe auf, ein seitliches Ansatzrohr trägt ein Fenster aus Glas oder Quarz, und

[1]) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **27**, 383, 1878; ferner A. Wüllner, Wied. Ann. **8**, 253, 1879, oder Berl. Akad. 1889, S. 793, und Wied. Ann. **38**, 616, 1889; ferner F. Croze, C. R. **83**, 614, 1910. Vgl. übrigens Kaysers Handbuch, Bd. VI.

[2]) W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**, 555, 1910.

[3]) G. Holland, ZS. f. wiss. Phot. **23**, 342, 1925.

[4]) Über Struktur und Erzeugung des Spektrums wurde vorgetragen in der Sitzung des Gauverbandes Rheinland-Westfalen der D. Phys. Ges. in Bonn am 28. Nov. 1925.



zwei weitere Schliffe dienen zur Einführung der Elektroden (Fig. 1). Die Form der Anode ist unwesentlich, sie wird durch einen Kupferstab gebildet. Die Kathode besteht aus einem Aluminiumklotz von 30 × 30 × 40 mm und enthält einen horizontalen Schlitz von 2 × 30 mm Querschnitt. Bei geeignetem Druck, der durch Nachströmen durch ein Leyboldsches Nadelventil und dauerndes rasches Abpumpen aufrechterhalten wird, zieht sich die ganze Entladung in das Innere des Schlitzes zurück und erfüllt denselben mit intensivem Licht, eine Beobachtung, die an Öffnungen in der Kathode schon früher gemacht worden ist[1]). Die Zuführungen zur Kathode und Anode sind doppelwandig und werden durch fließendes Wasser gekühlt. Durch diese Kühlung des massiven Aluminiumklotzes ist es möglich, derartige Röhren dauernd mit 0,5 bis 1,5 Amp. zu belasten. Als Stromquelle dient hochgespannter Gleichstrom eines Gleichstromumformers. Die Klemmenspannung der Röhre beträgt 500 bis 600 Volt und ein Ballastwiderstand von 1200 Ohm verhindert den Übergang der Entladung in die Bogenform. Die Konzentration des Lichtes in dem engen Schlitz, der durch das Fenster — „end-on“ — auf den Spektroskopspalt abgebildet wird, erlaubt kurzfristige Aufnahmen. Beispielsweise lassen sich mit einer derartigen Röhre bei Stickstoffüllung die negativen Banden des Stickstoffs in der zweiten Ordnung eines 6,4-m-Gitters in 15 Min. genügend exponiert erhalten[2]).

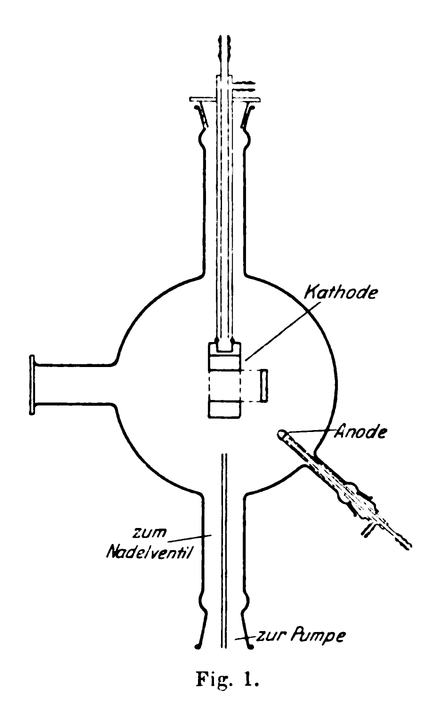


Fig. 1.

Der starke Potentialgradient an der Kathode begünstigt in auffallender Weise das Auftreten der „negativen“ Banden, die nach Versuchen von W. Wien am Stickstoff ionisierten Molekülen zuzuordnen

[1]) B. Reismann, Diss., Münster 1913.

[2]) Vgl. auch M. Fassbender, Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924, wo vom Verfasser eine ähnliche, lichtschwächere Anordnung verwendet wurde.

sind, gegenüber den neutralen „positiven" Banden, die in der positiven Säule vielfach als störende Überlagerungen auftreten.

Unter Verwendung von käuflichem Sauerstoff wurden mit dieser Lichtquelle fünf Gruppen des negativen Sauerstoffspektrums aufgenommen bei Belichtungszeiten von 3 bis 8 Stunden. Die Dispersion des benutzten Gitters betrug 2,62 Å.-E./mm, die erreichte Auflösung ∽ 60 000. Als Plattenmaterial erwies sich günstig: Für $\lambda\lambda$ 5300 bzw. 6400 bis 7000 Westendorp und Wehner-Rotetikettplatten, mit Pinaflavol bzw. Dicyanin sensibilisiert, für 5600 Schleussner-Viridinplatte und für 6000 Ilford-Special-Panchromaticplatten.

Die Analyse des Spektrums wird dadurch sehr erschwert, daß jede Gruppe aus mehreren einander überlagernden Banden besteht, die keine wesentlichen Intensitätsunterschiede gegeneinander aufweisen, so daß es nicht wie bei anderen Bandenspektren gelingt, dominierende Linienserien herauszufinden. Aus diesem Grunde beschränkt sich die vorliegende Untersuchung zunächst nur auf den übersichtlichen Teil der Banden an



Fig. 2.

der langwelligen Seite jeder Gruppe. Dort beginnt eine jede Gruppe mit einer schwachen, nicht meßbaren Vorbande, dann folgt eine scharfe Kante (Fig. 2). Von jeder dieser Kanten laufen zwei Linienserien nach Violett hin, die sich etwa je 10 bis 11 Glieder weit verfolgen lassen und in den Tabellen 1 bis 5 zusammengestellt sind. Je eine dieser Serien weist dabei in der Nähe der Kante ein deutliches Intensitätsminimum auf, das die „Nullinie" enthält. Die Messungen wurden nach der im hiesigen Institut ausgearbeiteten Projektionsmethode[1]) ausgeführt, die für die vorliegenden Zwecke hinreichende Genauigkeit ergibt. Bei den Banden 6026 und 5632 wurden mit einigen Ausnahmen Messungen von Holland verwandt[2]).

[1]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **25**, 247, 1924.

[2]) In den Messungen von Holland sind die tausendstel Å.-E. angegeben, obgleich vielfach Dubletts von 0,1 Å.-E. nicht aufgelöst worden sind. Ferner sind, wohl durch ein Versehen, bei der Gruppe 5295 die λ_{vak} durchweg um 0,027 Å.-E. kleiner als in den Kayserschen Tabellen der Schwingungszahlen angegeben, wodurch die ν_{vak} entsprechend umzurechnen sind.

Tabelle 1. λ 6856.

	$Q_1(m)$			$Q_2(m)$			$Q_1(m) - Q_2(m)$
m	λ_L	ν_{vak}	$\Delta\nu$	λ_L	ν_{vak}	$\Delta\nu$	
2	6852,67	14588,83	4,81	6856,41	14580,87	0,18	7,96
3	50,41	593,64	6.03	56,33	81,05	1,44	12,59
4	47,58	599.67	7,10	55,65	82.49	2,75	17,18
5	44,25	606,77	8,55	54,36	85,24	3,89	21,53
6	40,25	615,32	9,69	52,53	89,13	5,25	26,19
7	35,72	625,01	11,01	50,07	94,38	6,64	30,63
8	30,58	636,02	12,36	46,95	601,02	7,89	35,00
9	24,81	648,38	13,78	43,25	08,91	9,43	39,47
10	18,40	662,16	15,30	38,84	18,34	10,79	43,82
11	11,29	677,46	16,77	33,79	29.13	12,24	48,33
12	03,52	694,23		28,08	41,37		52,86

Tabelle 2. λ 6419.

	$Q_1(m)$			$Q_2(m)$			$Q_1(m) - Q_2(m)$
m	λ_L	ν_{vak}	$\Delta\nu$	λ_L	ν_{vak}	$\Delta\nu$	
1	6417,03	15579,31	3,27	*6418,62	*15575,38	—	3,93
2	15,65	82,58	4,60	*19,00	*74,45	—	8,13
3	13,76	87,18	5,64	19,00	74,45	0,93	12,73
4	11,44	92,82	6,64	18,62	75,38	2,08	17,44
5	08,71	99,46	7,71	17,76	77,46	3,23	22,00
6	05,54	607,17	8,94	16,48	80,69	4,35	26,48
7	01,88	16,11	10,17	14,64	85,04	5,59	31,07
8	397,71	26,28	11,31	12,34	90,63	6,80	35,65
9	93,08	37,59	12,51	09,54	97,43	8,19	40,16
10	87,97	50,10		06,19	05,62		44,48

Tabelle 3. λ 6026.

	$Q_1(m)$			$Q_2(m)$			$Q_1(m) - Q_2(m)$
m	λ_L	ν_{vak}	$\Delta\nu$	λ_L	ν_{vak}	$\Delta\nu$	
1	6024,65	16593,90	3,58	*6025,87	*16590,53	—	3,37
2	23,35	97,18	4,15	*26,36	*89,17	—	8,31
3	21,84	601,63	5,11	26,54	88,70	0,47	12,93
4	19,98	06,74	6,04	26,36	89,17	1,34	17,57
5	17,80	12,78	7,15	25,87	90,53	2,34	22,25
6	15,21	19,93	8,10	25,38	92,87	3,63	27,06
7	12,28	28,03	9,11	23,70	96,50	4,60	31,53
8	08,99	37,14	10,23	22,03	601,10	5,64	36,04
9	05,26	47,37	11,30	19,98	06,74	6,93	40,63
10	01,22	58,67		17,47	13,67		45,00

Die mit einem Stern versehenen Linien sind überlagert und nur aus dem Serienverlauf berechnet.

Die letzte Spalte einer jeden Tabelle enthält Kombinationsbeziehungen, die zur Aufstellung des Kantenschemas führen. Danach folgt aus der

Tabelle 4. λ 5632.

	$Q_1(m)$			$Q_2(m)$			$Q_1(m) - Q_2(m)$
m	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	
1	5630,13	17756,66	3,06	*5631,38	*17752,72	—	3,94
2	29,16	59,72	3,88	*31,83	*51,29	—	8,43
3	27,93	63,60	4,66	*32,04	*50,63	—	12,97
4	26,45	68,26	5,24	32,04	50,63	0,66	17,63
5	24,79	73,50	6,17	31,83	51,29	1,43	22,21
6	22,84	79,67	7,00	31,38	52,72	2,35	26,95
7	20,63	86,67	7,80	30,63	55,07	3,35	31,60
8	18,17	94,47	8,81	29,57	58,42	4,20	36,05
9	15,39	803,28	9,78	28,24	62,62	5,22	40,66
10	12,30	13,06	10,28	26,59	67,84	6,03	45,22
11	09,07	23,34		24,68	73,87		49,47

Tabelle 5. λ 5295.

	$Q_1(m)$			$Q_2(m)$			$Q_1(m) - Q_2(m)$
m	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	
3	5291,97	18891,31	4,11	—	*78,25	—	13,06
4	90,82	95,42	4,44	—	*877,69	—	17,73
5	89,57	99,88	5,19	5295,79	18877,69	0,56	22,19
6	88,12	905,07	5,86	95,63	78,25	1,28	26,82
7	86,48	10,93	6,62	95,27	79,53	1,94	31,40
8	84,63	17,55	7,34	94,73	81,47	2,70	36,08
9	82,58	24,89	8,03	93,97	84,17	3,53	40,72
10	80,34	32,92	8,88	92,98	87,70	4,47	45,12
11	77,89	41,70	9,67	91,73	92,17	5,18	49,53
12	75,20	51,37	10,10	90,28	97,35	—	54,02
13	72,39	61,47		—	—		—

Gleichheit der mit $Q_1 - Q_2$ bezeichneten Differenzen, daß die Banden 5295, 5632 und 6062 und nur diese je einen Term gemeinsam haben. Die Bildung anderer Kombinationen führt zu keinen weiteren „gemeinsamen“ Differenzen. Die Tabelle 6 gibt das Schema der aus dem Serienverlauf extrapolierten Nullinien an.

Tabelle 6.

n	$n' = 0$	1	2
0	16 592,2 (6 026)	15 577,0 (6 419)	14 584,0 (6 856)
1	17 754,7 (5 632)		
2	18 881,5 (5 295)		

Nach diesem Schema besitzt das negative Sauerstoffspektrum keine gemeinsamen Terme mit den anderen Sauerstoffbandensystemen, soweit sie bis jetzt bekannt sind (s. unten). Die weiteren Banden, die den freigelassenen Quantenübergängen zugehören, liegen innerhalb der Gruppen und konnten bei der großen Liniendichte (6 bis 8 pro Å.-E.) bisher nicht mit Sicherheit herausgefunden werden.

Im Einklang mit dem Fehlen jeder weiteren Kombinationsbeziehungen zwischen Banden gleichen Anfangsterms ($\lambda\,\lambda$ 6856, 6419 und 6026) sollen die beiden Zweige hier als Q-Zweige folgender Form gedeutet werden:

$$Q_1(m) = \nu_0 + F(n\,n'\,m) - f_1(n\,n'\,m),$$
$$Q_2(m) = \nu_0 + F(n\,n'\,m) - f_2(n\,n'\,m).$$

Der Verlauf der Differenzen $Q_1 - Q_2$ zeigt ferner, daß die beiden Serien an der Nullinie einander nicht stetig fortsetzen. Die gleiche Unstetigkeit ist sowohl bei den anderen Bandensystemen des Sauerstoffs, den atmosphärischen und den ultravioletten Banden, wie auch allgemein bei Banden homöopolarer Moleküle festgestellt worden [1]).

Kurz sei ferner noch auf die P- und R-Zweige eingegangen. Da schon öfters die Beobachtung gemacht worden ist, daß die Q-Zweige an Intensität bedeutend überwiegen [2]), liegt es nahe, die schwachen Vorbanden zusammen mit weiteren schwachen Linien im Verlauf der Banden als positiven und negativen Zweig zu deuten, doch erlaubt das vorliegende Aufnahmematerial noch keine sichere Einordnung.

Diese und die Deutung verschiedener anderer Serien innerhalb der einzelnen Bandengruppen bleiben einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten.

Herrn Dr. Mecke schulde ich Dank für nützlichen Rat bei der Analyse des Spektrums.

Bonn, Dezember 1925.

---

[1]) Vgl. R. Mecke, Bericht über Bandenspektra, Phys. ZS. **26**, 217, 1925, und ZS. f. Phys. **31**, 709, 1925; ferner C. Runge, Physica **1**, 254, 1921, und T. Heurlinger, Diss., Lund 1918.

[2]) Vgl. G. Erikson und E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 778, 1925.



Das Aspirationspsychrometer.

Von **H. Ebert** in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Dezember 1925.)

Nach der allgemeinen Theorie sind für das Aspirationspsychrometer in Anlehnung an Gramberg Tabellen bis 150⁰ (bzw. 130⁰) berechnet, die die Feuchtigkeit der Luft in Abhängigkeit von der Temperatur des trockenen Thermometers und der Psychrometerdifferenz geben. Die Berechnung ist für einen Totaldruck von 760 mm, einen Partialdruck der Luft von 760 mm und einen Totaldruck von 355 mm Quecksilbersäule durchgeführt.

1. Theorie. Die Psychrometergleichungen und -tabellen. Zur Messung des Feuchtigkeitsgehalts der Luft werden die Begriffe der absoluten und relativen Feuchtigkeit, des Dunstdruckes und des Taupunktes gebraucht[1]).

Die „absolute Feuchtigkeit“ f gibt an, wieviel Gramm Wasserdampf in einem Kubikmeter enthalten sind.

Die „relative Feuchtigkeit“ φ ist das Verhältnis des bei einer Temperatur t wirklich vorhandenen Wassergehaltes (f) zu dem (f_0), der bei der betreffenden Temperatur die Luft sättigen würde; $\varphi = \frac{f}{f_0}$.

Der Dunstdruck p_d ist der Druck des Wasserdampfes, gemessen in Millimeter Quecksilbersäule. p_t ist der Dunstdruck bei Sättigung, so daß die relative Feuchtigkeit auch definiert werden kann durch das Verhältnis $\frac{p_d}{p_t} = \varphi$.

Der Taupunkt endlich ist diejenige Temperatur, bei der die Luft mit dem vorhandenen Wasserdampf gesättigt wäre.

Von den Methoden zur Bestimmung des Feuchtigkeitgehaltes der Luft — die der Absorption, Verdunstung und des Niederschlags — ist die der Verdunstung wegen der Einfachheit der Ablesung am gebräuchlichsten.

Das Augustsche Psychrometer bedient sich zweier Thermometer, von denen das eine befeuchtet wird, so daß sich in seiner Nähe die Luft mit Wasserdampf sättigen kann. Hierbei wird Wärme verbraucht, das befeuchtete Thermometer sinkt, während das trockene Thermometer die jeweilige Temperatur des ursprünglichen Gemisches anzeigt. Je mehr Wasser am feuchten Thermometer verdunsten muß, d. h. je geringer die

---

[1]) Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. Berlin und Leipzig, Teubner, 1923. A. Gramberg, Techn. Messungen. Berlin, Springer, 1923.



relative Feuchtigkeit φ ist, um so mehr wird sich das feuchte Thermometer abkühlen. Die Differenz der Temperatur des feuchten Thermometers (t_f) und des trockenen (t), die psychrometrische Differenz, $t - t_f$, ist ein Maß für φ. Experimentell wurde gefunden $p_d = p_f - aB(t - t_f)$ oder $\frac{p_d}{p_t} = \varphi = \frac{p_f}{p_t} - \frac{aB(t - t_f)}{p_t}$, wo p_d, p_t, t, t_f und φ die oben gegebene Bedeutung haben, p_f der Dunstdruck bei der Temperatur t_f, B der Barometerstand und a eine Konstante ist, die vom Bewegungszustand der Luft und bedingt auch von der Temperatur abhängt, je nachdem nur das feuchte oder gar beide Thermometer unter Null Grad zeigen oder nicht.

Um vor allem die Unsicherheit wegen der Veränderlichkeit der Konstanten a zu beseitigen, umgab Assmann die Gefäße der Thermometer mit besonderen Schutzrohren und erzeugte in ihnen mit einem Uhrventilator einen Luftstrom von mindestens 2 m/sec Geschwindigkeit. Die empirische Formel zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit lautet dann $p_d = p_f - 0{,}00066\, B \,.(t - t_f), \frac{p_d}{p_t} = \varphi = \frac{p_f}{p_t} - 0{,}00066\, B\, \frac{t - t_f}{p_t}$ oder bei einem mittleren Barometerstand von 755 ± 15 mm $p_d = p_f - 0{,}5\,(t - t_f)$, $\varphi = \frac{p_f}{p_t} - 0{,}5\, \frac{t - t_f}{p_t}$, eine Formel, deren Konstante $a = 0{,}5$ Sprung[1]) experimentell bestimmte.

Zur Ableitung einer allgemeinen Theorie hat bereits August den Grund gelegt. Sie ist später von einer Anzahl Forscher weitergebildet und kürzlich von Gramberg ausführlich dargetan und weitergeführt. Einem mehrfachen Wunsche der interessierten Kreise entsprechend, sollen die Theorie und die nach ihr berechneten Tabellen hier wiedergegeben werden. Wird ein Gemisch Luft–Wasserdampf von der Temperatur t und dem Gehalt φ mit Hilfe eines Assmannschen Psychrometers untersucht, so wird das trockene Thermometer t, das feuchte dagegen tiefer (t_f) zeigen, da hier Wasser verdunstet. Die dazu benötigte Wärme gibt im stationären Zustande, d. h. wenn das feuchte Thermometer seinen tiefsten Stand erreicht hat, das Gemisch her. Alsdann muß die Abnahme des Wärmeinhalts des herankommenden Dampf–Luftgemisches gleich der für die Verdunstung am feuchten Thermometer aufgewendeten Verdampfungswärme sein, mit anderen Worten: der Wärmeinhalt (i_{f1}) der vom feuchten Thermometer angereichert fortgehenden Luft ist gleich der Summe der Wärmeinhalte $i_{t\varphi}$ der herbeikommenden trockeneren Luft zuzüglich des

[1]) A. Sprung, Das Wetter 5, 105, 1888.

Wärmeinhalts $i_w \cdot w$ der verdunsteten Feuchtigkeitsmenge w vor dem Verdunsten,

$$i_{f1} = i_{t\varphi} + i_{w1} \cdot w \tag{1}$$

oder

$$i_{t\varphi} = i_{f1} - i_w \cdot w. \tag{2}$$

Bei der Berechnung ist alles auf 1 kg Luftgehalt bezogen, da die Luftmenge sich nicht bei den Versuchen ändert. In 1 cbm Luft–Wassergemisch sind γ_l kg trockene Luft und γ_d kg Dampf, mithin kämen auf 1 kg Luftgehalt $\frac{\gamma_d}{\gamma_l}$ kg Feuchtigkeit.

Die einzelnen Glieder der Formel (2) berechnen sich zu

$$i_{t\varphi} = c_p \cdot t + \varphi \cdot \frac{\gamma_t}{\gamma_l} \cdot \lambda_t, \tag{3 a}$$

$$i_{f1} = c_p \cdot t_f + \frac{\gamma_f}{\gamma_{lf}} \cdot \lambda_f \tag{3 b}$$

und

$$i_w \cdot w = c_w \cdot t_f \cdot \frac{\gamma_f - \varphi \cdot \gamma_t}{\gamma_{lf}}. \tag{3 c}$$

Es bedeuten c_p und c_w die spezifischen Wärmen der Luft und des Wassers, t_f die Temperatur des feuchten Thermometers, φ den Feuchtigkeitsgehalt, γ_t (bzw. γ_f) das spezifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes bei der Temperatur t (bzw. t_f) und γ_l (bzw. γ_{lf}) das spezifische Gewicht der Luft bei den entsprechenden Temperaturen.

w, die bis zur Sättigung verdampfende Wassermenge, ist gleich $\frac{\gamma_f - \varphi \cdot \gamma_t}{\gamma_{lf}}$. Denn um die Luft bei t_f zu sättigen, sind γ_f kg/m^3 nötig. $\varphi \cdot \gamma_t$ sind bereits vorhanden, es fehlen mithin $\gamma_f - \varphi \cdot \gamma_t$. Das bezogen wiederum auf 1 kg Luft ergibt für w den angegebenen Wert.

λ_t (bzw. λ_f) ist der Wärmeinhalt eines Kilogramms Sattdampfes bei der Temperatur t (bzw. t_f). Es ist hier der Unterschied des Wärmeinhalts des gesättigten und des überhitzten Dampfes nicht berücksichtigt.

$t - t_f$ läßt sich explizite als Funktion von φ angeben, wenn $\gamma_{lf} = \gamma_l$ gesetzt wird, eine Annahme, die für kleine und sehr große φ und für Temperaturen bis zu 40° gerechtfertigt ist. In diesem Falle führen die Gleichungen (2) und (3 a, b, c) zu der Sprungschen Formel.

Ohne diese vereinfachende Annahme löst Gramberg[1]) graphisch Gleichung (2) wie folgt:

Es wird φ als Abszisse, der Wärmeinhalt i als Ordinate aufgetragen (siehe Fig. 1). Das sei geschehen für die Temperaturen t_1, t_2 und t_3; links für die trockene Luft, also $\varphi = 0$. Die Ordinaten enden bei A_1. A_2 und A_3; rechts für vollkommen gesättigte Luft, also $\varphi = 1$.

[1]) l. c. S. 471 u. 472.

Die Endpunkte dieser Ordinaten sind B_1, B_2 und B_3. Die Verbindungslinie $A_1 B_1$ zeigt die Abhängigkeit des Wärmeinhalts von φ bei der Temperatur t_1, eine Kurve, die nur in niedrigeren Temperaturen gradlinig verläuft.

Zur Abszissenachse wird je eine Parallele durch B_1, B_2 und B_3 gezogen, die die Ordinatenachse in C_1, C_2 und C_3 schneiden. Alsdann ist $A_1 C_1$ (bzw. $A_2 C_2$, $A_3 C_3$) der Wärmeinhalt des Sattdampfes bei der Temperatur t_1 (bzw. t_2 und t_3).

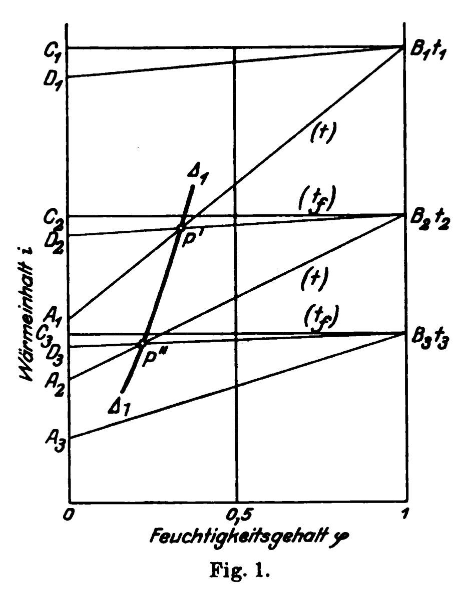


Fig. 1.

$C_1 D_1$, $C_2 D_2$ und $C_3 D_3$ stellen ferner — von C_1 (bzw. C_2 und C_3) aus abgetragen — die Größe $i_w . w$ dar für den Fall, daß 1 kg Luft vollkommen gesättigt werden muß. Die Verbindungslinie $B_1 C_1$ (bzw. $B_2 C_2$ und $B_3 C_3$), die stets eine gerade Linie ist, gibt die Abhängigkeit der Differenz $i_{ft} - i_w . w$ von φ an.

Es sei nun $t_1 - t_2 = t_2 - t_3$, mithin auch $A_1 A_2 = A_2 A_3$, während $B_1 B_2$, $B_2 B_3$ ... und $C_1 D_1$, $C_2 D_2$ mit sinkender Temperatur schnell abnehmen.

Nun bedeute t_1 die Temperatur des trockenen, t_2 die des feuchten Thermometers, dann stellt $A_1 B_1$ die Größe $i_{t_1 \varphi}$ in Abhängigkeit von φ dar, $B_2 C_2$ das i_{f1}. Es ist $B_2 D_2$ die zu jedem φ gehörige Größe $i_{f1} - i_w w$. Im Punkte P' ist gerade Gleichung (2) erfüllt. Seine Abszisse gibt daher den gesuchten Feuchtigkeitsgrad φ, wenn das trockene Thermometer t_1, das feuchte t_2 zeigt, also die psychrometrische Differenz $\Delta_1 = t_1 - t_2$ ist.

Das analoge durchgeführt für die Temperaturen t_2 und t_3, wo t_2 nunmehr für das trockene, t_3 für das feuchte Thermometer gilt, führt zum Punkte P'', nach Voraussetzung für dieselbe psychrometrische Differenz Δ_1.

Die Kurve durch $P' P''$ gibt mithin für die Temperaturdifferenz Δ_1 das jeweilige φ an, wenn die Linien $A_1 B_1$, $A_2 B_2$ ... mit den betreffenden Temperaturen beziffert werden und der Schnittpunkt die Kurve $P' P''$ mit der zur Temperatur des trockenen Thermometers gehörenden AB-Linie aufgesucht wird.

Tabelle 1.

Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Prozenten bei einem Totaldruck von 760 mm Hg.

$t - t_f$	Temperatur in Graden																		
	0	10		20		30		40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
0	100	100		100		100		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1		87	**88**	92	**91**	93		94	94	95	95	96	96	97					
2		75	**76**	84	**83**	86		88	88	89	90	92	93	94					
3		63	**65**	76	**74**	79		82	83	84	86	88	90	92					
4		53	**54**	67	**66**	72		76	78	80	81	84	88	89					
5		42	**44**	59	**59**	66	**67**	71	73	75	78	81	84	86					
6		32	**34**	52	**51**	60	**61**	66	69	72	74	77	80	82					
7		23	**24**	45	**44**	55	**55**	61	65	68	71	74	77	79					
8		14	**14**	37	**37**	50	**50**	56	60	64	67	71	74	76					
9		6		30	**30**	45	**44**	51	57	61	64	67	71	74					
10		0		24	**24**	39	**39**	43	53	57	61	63	67	71					
12				11	**11**	30	**30**	39	46	50	54	57	62	65					
15						16	**17**	29	37	42	46	49	53	57	63				
17						8		23	32	36	41	44	48	52	57				
20								14	24	29	34	38	41	46	50				
22								8	20	25	29	34	37	42	45	50			
25								2	13	20	24	29	31	36	40	45			
30									3	11	16	21	25	28	31	36			
35								.		4	11	14	19	22	25	28			
40											5	9	13	16	19	22	27		
45											1	5	9	12	15	17	21		
50												2	5	8	11	13	16	20	
55													3	5	9	10	13	16	20
60													1	3	6	8	10	12	15
65														2	4	6	8	10	12
70															2	4	6	8	9
75															1	3	5	6	7
80																1	3	5	6
85																	2	3	5
90																	1	2	3
95																		1	2
100																			2
105																			1

Gramberg hat in analoger Weise Kurven auch für höhere Temperaturen gezeichnet.

Bei Aufstellung der weiter unten mitgeteilten Tabellen ist ähnlich verfahren. Es sind von 10 zu 10° für Temperaturen bis 150° (bzw. 130°) und von 10 zu 10 Proz. der Feuchtigkeit die zugehörigen i_t, bis 100° (bzw. 80°) die i_{f1} und $i_w w$ berechnet. Weiter ist dann die Temperatur gesucht, bei der Gleichung (2) erfüllt ist. Das ergab t_f. Darauf wurde $t - t_f$ gebildet und ebenfalls graphisch auf volle Temperaturdifferenzen umgerechnet, so daß in den Tabellen 1 bis 3 die erste wagerechte Reihe die Temperatur des trockenen Thermometers, die erste senkrechte die runden Temperaturdifferenzen enthält.

Tabelle 2. Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Prozenten für einen Partialdruck der Luft von 760 mm Hg.

$t - t_f$	Temperatur in Graden															
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1		88	92	94	95	95	96	96	96	97	97	97	97	98	98	98
2		76	84	87	90	90	91	92	92	93	93	93	93	93	93	93
3		64	76	81	84	85	86	87	87	88	88	89	89	90	90	91
4		53	68	74	78	80	82	83	84	84	86	86	86	87	87	88
5		43	60	68	73	75	77	79	80	81	82	83	83	84	84	85
6		33	53	62	67	71	73	75	76	76	78	79	80	80	81	82
7		23	45	56	62	66	69	71	74	75	76	77	78	79	79	80
8		14	37	50	57	62	65	66	69	70	72	73	74	75	76	78
9		6	30	45	52	57	61	65	67	68	70	71	72	73	74	75
10			24	40	47	53	57	60	62	63	66	67	69	69	71	72
12			11	31	40	46	50	54	56	58	60	62	63	64	65	67
15				17	29	36	42	48	51	53	54	55	56	58	59	60
16				13	26	33	39	43	46	48	51	52	54	56	57	58
20					14	23	29	34	37	39	42	45	46	48	49	50
22					8	18	24	30	33	36	38	41	43	44	46	47
25					1	11	19	24	27	30	33	36	37	39	41	42
30						2	11	16	20	23	26	29	31	32	34	35
35							4	9	14	17	20	23	25	26	28	30
40								4	8	12	15	18	20	22	24	25
45								1	4	9	11	13	16	18	20	21
50									1	6	8	10	12	14	16	18
55										3	5	7	9	11	13	15
60										1	3	5	7	8	10	12
65											1	3	5	7	8	10
70												2	3	5	7	8
75												1	2	4	6	7
80													1	2	4	5
85														2	3	4
90														1	2	2
95															2	2
100															1	1

Die anderen Felder sind entsprechend der Rechnung und graphischen Darstellung mit dem zugehörigen φ ausgefüllt. Solches ist zunächst für einen konstanten Totaldruck von 760 mm Quecksilbersäule durchgeführt (siehe Tabelle 1).

In Tabelle 2 ist der Fall behandelt, daß in einem Raum der einmal vorhandene Druck der Luft von 760 mm konstant gehalten wird, der Dampfdruck sich dagegen bis zum Sättigungsdruck beliebig einstellen kann.

In Tabelle 3 endlich ist das Ergebnis der Rechnung bis 130° für einen kleineren Totaldruck wiedergegeben. Es sind hierfür 355 mm Quecksilbersäule gewählt, weil dieser Druck etwa $^1/_2$ Atm. entspricht und zugleich den Sättigungsdruck von 80° darstellt.

Tabelle 3.

Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Prozenten bei einem Totaldruck von 355 mm Hg.

$t-t_f$	Temperatur in Graden													
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1		92	93	94	94	95	95	95	96					
3		75	78	81	83	85	86	87	88					
5		59	66	70	73	75	78	79	81					
8		39	49	56	60	63	66	69	71					
10		27	40	47	52	56	59	62	65					
13		12	26	36	42	46	50	53	56	57				
15		4	17	30	36	40	44	48	51	53				
18			7	21	28	33	37	41	44	46				
20			0	15	23	29	33	37	40	42	(46)			
23				7	17	23	28	31	33	36	41			
25				2	13	20	24	28	31	33	37			
30					5	12	17	20	23	26	30	(31)		
35						5	12	15	17	20	23	26		
40							7	10	12	15	18	21	(22)	
45							2	7	9	12	14	16	18	
50								3	6	8	10	12	14	
55									3	6	8	10	12	
60										3	5	7	9	(11)
70											2	3	5	7
80											0	1	3	5
90													1	2
100														1

Für die Tabellen 1 und 3 ist eine Grenze da gegeben, wo der Druck des Dampfes 760 (bzw. 355) mm Quecksilbersäule erreicht. Alsdann muß der Partialdruck der Luft Null sein. In den Gleichungen (3) wird mithin das zweite Glied unendlich groß, da in diesem Falle das im Nenner stehende spezifische Gewicht der Luft 0 wird. Die Feuchtigkeit, bei der dies für eine bestimmte Temperatur zum ersten Male auftritt, heiße die Grenzfeuchtigkeit φ_0. Sie ist für beide Fälle — sowohl für 760 wie für 355 mm — in Tabelle 4 niedergeschrieben. φ_0 ist also nichts anderes als der Quotient $\frac{760}{p_t}$ bzw. $\frac{355}{p_t}$, wo p_t den zur Temperatur t gehörigen Sättigungsdruck bedeutet, genommen für Temperaturen, bei denen $p_t > 760$ bzw. 355 mm Quecksilbersäule ist.

Da in den Tabellen 1 bis 3 nicht immer die zur Feuchtigkeit $\varphi = 0$ gehörige Temperaturdifferenz auftritt, ist in einer besonderen Tabelle 5 die Abhängigkeit der Temperatur des feuchten Thermometers (t_f) von der des trockenen (t) bei der Feuchtigkeit $\varphi = 0$ angegeben.

Tabelle 4. Grenzfeuchtigkeit.

a) Totaldruck 760 mm Hg.

t	φ
100	100
110	70,7
120	51,3
130	37,5
140	28,1
150	21,4

b) Totaldruck 355 mm Hg.

t	φ
80	100
90	67,5
100	46,8
110	33,1
120	23,9
130	17,5
140	13,1
150	9,9

Tabelle 5. Abhängigkeit der Temperatur des feuchten Thermometers (t_f) von der des trockenen (t) bei der Feuchtigkeit 0.

t	$p = 760$ mm Hg t_f	$p = 355$ mm Hg t_f	t	$p = 760$ mm Hg t_f	$p = 355$ mm Hg t_f
0°	—	—	80°	26,5°	16,5°
10	+ 0,1°	—	90	29,0	18,5
20	6,0	(—0,1)°	100	31,0	20,0
30	10,5	+ 4,0	110	33,0	21,5
40	14,5	7,0	120	35,0	23,0
50	18,0	10,0	130	36,5	24,5
60	21,0	12,5	140	38,0	—
70	24,0	14,5	150	39,5	—

Zum Vergleich sind in Tabelle 1 mit kleinen Ziffern die Werte der Feuchtigkeit eingetragen, die das Preußische meteorologische Institut in seinen Aspirationspsychrometertabellen angibt. Diese sind nach der Sprungschen Formel berechnet. Sprung hat l. c. seine Beobachtungen über einen Temperaturbereich von 7,5 bis 21,3° und einen Feuchtigkeitsbereich von 33 bis 70 Proz. ausgeführt.

Die Abweichungen zwischen der Tabelle 1 und der Sprungschen liegen zwischen + 2 und — 2 Proz. Diese Tatsache gibt einige Sicherheit auch für die Werte der Feuchtigkeit, bei denen die Temperatur des feuchten Thermometers bis nahe an 100° kommt, zumal Gramberg durch einen mehr orientierenden Versuch wesentliche Abweichungen von der Theorie nicht feststellte.

Eine gleiche Sicherheit läßt sich für die Tabellen 2 und 3 zurzeit nicht geben. Die in Tabelle 3 eingeklammerten Zahlen sind extrapolierte Werte.

Eine experimentelle Prüfung der Tabellen ist vorgesehen.

Eine Anwendung der Methode des Michelsonschen Sterninterferometers auf die Messung kleiner Teilchen [1].

Von **Ulrich Gerhardt** in Berlin.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1925.)

Die bekannte Michelsonsche Interferenzmethode zur Bestimmung des Winkelabstandes von Doppelsternen usw. wird mit Erfolg erstmalig zur Größenbestimmung kleiner, im Dunkelfeld sichtbar gemachter Teilchen verwandt. — § 1. Einleitung: Anordnung des Michelsonschen Sterninterferometers und sein Auflösungsvermögen. — § 2. Theoretische Betrachtungen: Formel für die Mikroskopbeobachtungen; Auflösungsvermögen des „Interferenzmikroskops“. — § 3. Die interferometrische Messung kleiner Teilchen: Anordnung und Gang der Versuche, Diskussion ihrer Ergebnisse. — § 4. Zusammenfassung.

§ 1. Einleitung. Die bekannte Michelsonsche Interferenzmethode zur Messung der Winkeldistanz von Doppelsternen oder des Winkeldurchmessers einfacher Sterne beruht kurz in folgendem:

Man baut vor ein Objektiv eines Fernrohrs für Sternbeobachtungen einen Doppelspalt mit variabler Spaltdistanz. Dann erzeugen z. B. die Komponenten eines Doppelsterns je ein Interferenzstreifensystem in ihrem Beugungsbilde in der Brennebene des Fernrohrobjektivs. Während nun die Beugungsbilder bei sehr kleiner Winkeldistanz der beiden Komponenten nicht mehr zu trennen sind, erscheinen die beiden Streifensysteme etwas gegeneinander verschoben, und zwar entsprechend jener Winkeldistanz. Durch Veränderung des Abstandes der beiden Spalte kann man die zwei Streifensysteme weiterhin gegeneinander verrücken und es so einrichten, daß die Maxima des einen auf die Minima des anderen fallen und umgekehrt. Dann werden aber die Streifen völlig oder, falls die Komponenten nicht ganz gleich sind, fast völlig verschwinden.

Aus den Intensitätsintegralen berechnete Michelson [2]) den Zusammenhang, der zwischen der Winkeldistanz α des Doppelsterns, der von ihm ausgestrahlten Wellenlänge λ und der Entfernung s der beiden Spalte besteht, falls diese auf das Minimum der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen eingestellt sind. Es ergab sich für das erste Minimum der Ausdruck

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{s}. \tag{1}$$

[1]) Auszug aus der Berliner Dissertation, eingereicht am 4. Juli 1925. Vgl. auch: Die „Naturwissenschaften“ **13**, 533, 1925, und Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 39, 1925.

[2]) Phil. Mag. (5) **30**, 1, 1890.

Ähnliche Betrachtungen auf Grund einer etwas verwickelteren Theorie führten **Michelson** für den Winkeldurchmesser eines einfachen, überall mit gleicher Intensität leuchtenden Sternes auf den Ausdruck

$$\alpha = 1{,}22 \frac{\lambda}{s}. \tag{2}$$

Die Methode wurde durch Messungen an Doppelsternen von **Michelson** selbst und vielen anderen erprobt und durchaus als brauchbar befunden. Das Auflösungsvermögen eines Fernrohrs kann also mit Hilfe der Interferenzbeobachtungen mehr als verdoppelt werden. Denn bei gewöhnlicher Beobachtung ist dieses bekanntlich durch die lineare Öffnung s' des Objektivs begrenzt und der kleinste auflösbare Winkel α' durch die Beziehung

$$\alpha' = 1{,}22 \frac{\lambda}{s'}$$

festgelegt. Hier können aber noch Doppelsterne der Distanz

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{s}$$

als solche erkannt werden. Da sich ferner s mit Hilfe einer ebenfalls von **Michelson**[1]) angegebenen Spiegelmethode beliebig weit über den Durchmesser des Objektivs vergrößern läßt, kann man auch das „Auflösungsvermögen" des Fernrohrs noch außerordentlich steigern.

Auch beim Mikroskop setzt die Beugung des Lichtes dem Auflösungsvermögen eine Grenze. Der kleinste meßbare Abstand e' ist hier bekanntlich durch die numerische Apertur des Objektivs $n \,.\, \sin u$ bestimmt und für günstigste seitliche Beleuchtung durch den Ausdruck

$$e' = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{n \,.\, \sin u}$$

gegeben.

Der Gedanke liegt nun nahe, mit der beschriebenen Interferenzmethode zu versuchen, auch das Auflösungsvermögen des Mikroskops zu steigern. **Michelson**[2]) selbst hat diese Idee als erster geäußert; **Gehrcke**[3]) hat dieselbe ebenfalls ausgesprochen. Ferner erschienen noch, als die vorliegenden Untersuchungen sich bereits ihrem vorläufigen Ende zuneigten, eine diesbezügliche Bemerkung von **Gans**[4]) sowie eine Arbeit

---

[1]) l. c.

[2]) Amer. Journ. of Science **39**, 115—121, 1890.

[3]) Die Anwendungen der Interferenzen usw. Die Wissenschaft, Heft 17, S. 120, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1906.

[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 14, 1925.

von Siedentopf[1]). (Vgl. dazu die folgende Mitteilung.) Jedoch hat bisher keiner der genannten Autoren Messungen ausgeführt. Es seien daher die vom Verfasser mit Erfolg durchgeführten Untersuchungen an im Dunkelfeld sichtbar gemachten Teilchen ausführlich mitgeteilt, deren Ergebnis sich dahin zusammenfassen läßt, daß durch die Interferenzbeobachtungen nach Michelson tatsächlich eine Erweiterung des Auflösungsvermögens des Mikroskops, wenn auch nur in begrenztem Maße (vgl. dazu die folgende Arbeit), möglich ist.

§ 2. Theoretische Betrachtungen. Wir beginnen mit einigen theoretischen Betrachtungen, die wegen der Übertragung der Methode von Fernrohr- auf Mikroskopbeobachtungen notwendig werden.

Während es nämlich dort darauf ankam, die Winkeldurchmesser bzw. die Winkeldistanz α zu bestimmen, wünschen wir hier Aufschluß über den linearen Durchmesser kleiner Teilchen zu erhalten. Von den Winkelgrößen α der Michelsonschen Gleichungen (1) und (2) (siehe S. 697) kann aber leicht auf die entsprechenden linearen Größen geschlossen werden. Dazu wollen wir annehmen, daß die Komponenten des Doppelsterns von der Spaltebene gleich weit entfernt seien, und diese Entfernung d nennen. Der gegenseitige lineareAbstand der Komponenten sei e. Dann gilt für die in Betracht kommenden kleinen Winkel

$$\alpha = \frac{e}{d}. \tag{3}$$

Daraus ergibt sich auf Grund von Gleichung (1) der Ausdruck

$$e = \frac{1}{2} \frac{\lambda \cdot d}{s}. \tag{4}$$

Genau dieselbe Überlegung führt für den linearen Durchmesser einer Sternscheibe aus Gleichung (2) auf die Beziehung

$$e = 1{,}22 \frac{\lambda \cdot d}{s}. \tag{5}$$

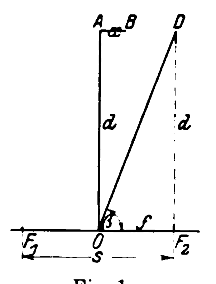


Fig. 1.
Es sind: F_1 F_2 der Doppelspalt, $s = 2f$ die Spaltdistanz, $\overline{OA} = d$ die Entfernung-Objekt-Spaltebene, A und B die leuchtenden Punkte, $x = e$ deren gegenseitige Entfernung.

In der Ableitung dieser beiden Gleichungen steckt die Annahme, daß die Entfernung d des beobachteten Sternes außerordentlich groß ist. Die Verhältnisse gestalten sich natürlich anders, wenn diese Entfernung in die Größenordnung der Spaltdistanz s fällt, wie es bei den Mikroskopbeobachtungen ja der Fall

[1]) Zsigmondy-Festschrift (Erg.-Bd. d. Kolloidzeitschr., Bd. 36).

sein wird. Eine einfache geometrische Überlegung an Hand der Fig. 1 ergibt für diesen Fall als Bedingungsgleichung für das erste Verschwinden der Interferenzstreifen den Ausdruck

$$x = e = \frac{1}{4} \lambda \sqrt{\frac{4 d^2}{s^2} + 1}. \tag{6}$$

Diese Gleichung gilt auch, wenn die Leuchtpunkte A und B sich nicht in der in der Figur angenommenen zentralen Lage vor dem Doppelspalt $F_1 F_2$ befinden, wie eine ebenfalls sehr einfache Betrachtung mit Hilfe von cos β lehrt

Für unendlich große d nimmt, da dann 1 unter der Wurzel vernachlässigt werden kann, Gleichung (6) die nach Michelson gewonnene Form der Gleichung (4) an, wie zu erwarten war.

Es läßt sich also folgendes sagen: Beobachtet man durch ein Mikroskop, vor dem im Abstand d vom Objektträger parallel zu demselben ein Doppelspalt der Spaltdistanz s angebracht ist, die Interferenzen der Lichtstrahlen, die von zwei leuchtenden, auf dem Objektträger befindlichen Punkten kommen, so werden diese Interferenzen verschwinden, sobald zwischen dem Abstand e der Punkte, den Größen s und d sowie der von den Punkten mit gleicher Intensität ausgestrahlten gleichen Wellenlänge λ die durch Gleichung (6) ausgedrückte Beziehung besteht.

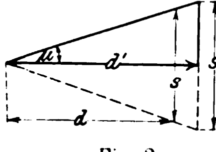


Fig. 2.

Die Beziehung (6) gilt natürlich auch für zwei unter sich parallele kurze leuchtende Linien, die sich in einer zur Spaltebene parallelen Ebene befinden. A und B stellen dann die Spuren dieser Linien in der Zeichenebene dar.

Weiter zeigt Gleichung (6), daß, ähnlich wie beim Fernrohr, auch beim Mikroskop das Auflösungsvermögen des Instruments durch die Interferenzbeobachtungen verdoppelt wird, wie wir sogleich allgemein zeigen wollen.

Nach Abbe ist nämlich für ein Trockensystem bei günstigster seitlicher Beleuchtung die kleinste noch auflösbare Entfernung bekanntlich gegeben durch

$$e' = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{n \,.\, \sin u} \,. \tag{7}$$

Der freie Objektabstand des Objektivs sei d', der seiner Apertur entsprechende wirksame Durchmesser der Frontlinse s'. Dann gilt (siehe Fig. 2)

$$\sin u = \frac{s'}{\sqrt{4 d'^2 + s'^2}}.$$

Gleichung (6) geht also über in

$$e = \frac{1}{4} \frac{\lambda}{\sin u} \tag{8}$$

und für Immersionssysteme in

$$e = \frac{1}{4} \frac{\lambda}{n \,.\, \sin u},$$

da immer $\frac{d'}{s'} = \frac{d}{s}$ ist, sofern wir nur s so groß wählen, daß wir uns stets an der Grenze der Apertur des Objektivs befinden. Der Vergleich der Beziehungen (7) und (8) zeigt dann ohne weiteres, daß in der Tat durch die Interferenzbeobachtungen noch Abstände gemessen werden können, die gerade halb so groß sind wie die kleinsten bei direkter Beobachtung bestimmbaren. Allerdings setzt die numerische Apertur des Objektivs auch bei der Interferenzmethode seinem „Auflösungsvermögen“ eine Grenze.

Man sieht ferner aus Gleichung (8), daß aus der numerischen Apertur eines Objektivs der kleinste von demselben noch bestimmbare Abstand berechnet werden kann. Da nämlich s in s' seinen Maximalwert erreicht, hat das Verhältnis $\frac{d}{s}$ in $\frac{d'}{s'}$ seinen Minimalwert, und dieser wiederum bedingt den kleinsten e-Wert. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Rechnung für einige Objektive zusammengestellt. λ wurde dabei zu 0,55 μ eingesetzt.

Tabelle 1. Meßbereich einiger Objektive.

Objektivbezeichnung	Num. Apertur	Freier Objekt-abstand d' mm	Größter wirksamer Durchm. der Frontlinse s' mm	Kleinste und größte meßbare Distanz	
				e_{min} μ	e_{max} μ
Zeiss-Achromat A	0,20	9,0	3,67	0,69	2,48
„ „ AA . . .	0,30	7,5	4,72	0,46	2,07
Zeiss-Apochromat 8 . . .	0,65	1,0	1,71	0,21	0,31
Winkel-Zeiss-Achromat 3 a.	0,40	5,1	4,45	0,34	1,41
Winkel-Apochromat 7. . .	0,65	1,5	2,57	0,21	0,40

Der größte wirksame Durchmesser der Frontlinse des Objektivs wurde aus der numerischen Apertur und dem freien Objektabstand berechnet.

Außerdem gibt Tabelle 1 die größten mit denselben Objektiven meßbaren Abstände. Diese wurden erhalten, indem als kleinste verwendbare Spaltdistanz $s = 1$ mm angenommen und für d sein Maximalwert d' eingesetzt wurde. —

Gleichung (6) erlaubt noch, die theoretische Grenze der Methode als solcher unabhängig von dem benutzten Objektiv, festzustellen. Zu diesem Zweck bringen wir sie auf die Form

$$\frac{d}{s} = \sqrt{\frac{e^2}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2} - \frac{1}{4}}.$$

$\frac{d}{s} = 0$ gibt den kleinsten e-Wert. Dafür wird aber

$$e = \frac{1}{4}\lambda. \tag{9}$$

Die theoretisch kleinste mit der Methode meßbare Entfernung ist mithin durch ein Viertel der benutzten Wellenlänge gegeben. Diesen Grenzwert praktisch zu erreichen wird natürlich nie möglich sein, da bei den gegebenen Größenverhältnissen d/s niemals dem Werte Null sehr nahe gebracht werden kann.

Bei Benutzung von Immersionssystemen verkleinert sich das e in Gleichung (9) natürlich noch im Verhältnis $1/n$, so daß theoretisch ein Objektiv der numerischen Apertur 1,3 Entfernungen bis 106 mμ herab zu messen gestattet, wenn wieder $\lambda = 0{,}55\,\mu$ eingesetzt wird. Mit noch stärkeren Aperturen zu arbeiten, wird vorerst nicht möglich sein, da es meines Wissens keinen Dunkelfeldkondensor gibt, der eine höhere Beobachtungsapertur zuläßt als der Leuchtbildkondensor der Firma Zeiss.

Bei der Ableitung der Gleichung (6) wurde angenommen, daß zwei leuchtende Punkte als Lichtquelle vorhanden sind. Bei Beobachtung von kugelförmigen kleinen Teilchen ist diese Bedingung natürlich nicht erfüllt; vielmehr haben wir es dabei mit einem leuchtenden Ring als Lichtquelle zu tun, so daß strenggenommen die einfache Formel (6) einer Korrektur bedürfte. Experimentell hat sich jedoch gezeigt, daß schon die einfache Formel genügend genau ist, d. h., daß sich solch ein leuchtender Ring sehr angenähert verhält wie zwei leuchtende Punkte, die voneinander den Abstand des Ringdurchmessers haben.

Eine weitere Fehlerquelle konnte in der endlichen Ausdehnung der praktisch zu verwendenden Spalte gesehen werden, die bei der Ableitung der Gleichung (6) als unendlich schmal angenommen sind. Ferner wußte man nicht, ob die Breite der leuchtenden Ränder des zu messenden Objekts, die ja durch Beugung zu Lichtquellen werden, und ihre mögliche Kohärenz von Einfluß sein würden. Um sich über diese Punkte Klarheit zu verschaffen, wurden daher zunächst Vorversuche unter Verwendung eines schwächeren Fernrohrs mit davorgebautem Doppeltpalt variabler Spaltdistanz an Drähten ausgeführt, die durch Dunkelfeldbeleuchtung

sichtbar gemacht wurden und deren Dicke bekannt war. Wegen der dabei vorkommenden großen Werte der Entfernung *d* Objekt—Spaltebene (600– 23 cm) wurde für die Rechnung die Gleichung (4) herangezogen. Im ganzen zeigten diese Vorversuche, daß sich die Drahtdicken (50 bis 15 μ) durch die Interferenzbeobachtungen sehr gut bestimmen lassen. Die Abweichungen von den mikroskopisch bestimmten Durchmessern lagen durchaus innerhalb der Fehlergrenze. Es schien daher die Erwartung berechtigt, daß für die kleinen Abstände bei Mikroskopbeobachtungen Gleichung (6) ebenfalls brauchbare Ergebnisse zeitigen würde. Deshalb wurde nunmehr zu den beabsichtigten Untersuchungen mit dem Mikroskop übergegangen, deren Beschreibung wir im folgenden Paragraphen bringen.

§ 3. Die interferometrische Messung kleiner Teilchen. A. Messung der Entfernung *d* Objekt–Spaltebene. Wie Gleichung (6) zeigt, sind zur Erzielung des Minimums der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen zwei Wege möglich: einmal die Veränderung der Entfernung *d* Objekt–Spaltebene und zweitens die Veränderung der Spaltdistanz *s*. Ferner läßt sich der Doppelspalt natürlich vor oder hinter dem Mikroskopobjektiv einbauen. Das letztere hat offenbar Gans[1]) im Auge, ähnlich der erstmalig von Anderson[2]) bei den Messungen von Kapella angewandten Abänderung der Michelsonschen Beobachtungsmethode. Wegen der dabei in der Mechanik des Mikroskops notwendigen Veränderungen wurde dieser Weg vom Verfasser vorerst zurückgestellt. Er muß jedoch eingeschlagen werden, sobald man Objektive mit sehr kleinem freien Objektabstand oder gar Immersionssysteme verwenden will. Versuche in dieser Richtung sind in Vorbereitung.

Verfasser brachte also den Doppelspalt vor dem Objektiv an und schlug zunächst den erstgenannten Weg ein, d. h. den der kontinuierlichen Veränderung der Entfernung *d* Objekt–Spaltebene. Die Anordnung dazu war folgendermaßen eingerichtet:

Eine 2 cm lange Messinghülse, die zwischen ihrem Innenrand und dem benutzten Objektiv genügend Raum für die freie Beweglichkeit des letzteren ließ, trug eine abnehmbare Kappe aus Messing. Diese wurde als Ring ausgebildet, auf den ein Deckel geklebt wurde. Dieser wiederum war mit zwei symmetrisch zur Mitte gestanzten Löchern versehen, die als Doppelspalt dienten. Er bestand aus 0,05 mm dickem Kupferblech. Mit einiger Übung gelang es leicht, zwei gleiche Löcher symmetrisch

[1]) l. c.
[2]) Astrophys. Journ. **51**, 263, 1920; Mt. Wilson Contr. 185.

zur Mitte zu stanzen und die dünne Spaltscheibe gut plan auf den Ring zu kleben.

Die Messinghülse ihrerseits war an einem etwa 18 cm langen Stabe in rechtem Winkel festgelötet. Der Stab wiederum saß in einem Kreuzschlitten, dessen Stativ sich jedoch nicht auf dem Beobachtungstisch befand, da sonst die Betätigung der Schlittenschrauben das Mikroskop erschüttert und so eine ruhige Beobachtung der Interferenzen erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht hätte. Der Schlitten gestattete, den Doppelspalt zu heben und zu senken sowie ihn vom Beobachter fort und zu ihm hin zu bewegen. Die Zentrierung in der zu diesen beiden Richtungen Senkrechten konnte durch leichte Schläge auf das schwere Haltestativ des Kreuzschlittens nach Art der Zentrierung auf der Drehbank gut ausgeführt werden. Natürlich wurde die Gesamtzentrierung stets mit dem Mikroskop überwacht.

Der Gang der Schraube, welche den Schlitten hob und senkte, betrug 0,2 mm. Daß dieses Heben und Senken wirklich in senkrechter Richtung vor sich ging, wurde mit der Wasserwage geprüft: Im ganzen Bereich der Senkung konnte keine Bewegung ihrer Luftblase beobachtet werden.

Da die Feineinstellung des Mikroskops nur einen Meßbereich von etwas über 2 mm umfaßte, wurde die Messung von d mit Hilfe von Normalplatten ausgeführt, deren Dicken mit der Schraubenlehre bestimmt waren. Die Platten wurden seitlich auf den Objektträger gelegt und, nachdem auf das Minimum der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen eingestellt war, mit dem Objektträger durch Betätigung des Mikroskopkreuztisches vor das Objektiv geschoben. Sodann wurde das Mikroskop auf die Oberfläche des obersten Plättchens eingestellt und mit seiner Feinregulierung meßbar weitergehoben, bis die obere Fläche der Spaltscheibe scharf sichtbar wurde. Von der Summe der Plattendicken und der Hebung der Mikrometerschraube wurde die ebenfalls mit der Schraubenlehre gemessene Dicke des Spaltbleches abgezogen und so d auf 0,01 mm genau erhalten. Als Normalplättchen dienten von der Firma Schmidt & Haensch (Berlin) hergestellte Verschlußplatten zu den Röhren ihrer Sacharimeter, welche sich als genügend planparallel erwiesen hatten.

In der bei dieser Art der Messung von d notwendigen Verschiebung des Objektträgers über den Dunkelfeldkondensor hin liegt der Grund dafür, daß als Immersionsflüssigkeit zwischen den beiden nicht Wasser, wie es Siedentopf[1]) empfiehlt, sondern Öl gewählt wurde. Ersteres

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 17, 1910.

floß nämlich bei dieser Verschiebung auseinander und verdunstete zudem rasch an den frei werdenden Stellen der Unterseite des Objektträgers. Dadurch wurde aber ein dauerndes lästiges Nachgeben von Wasser bedingt, nach welchem außerdem Kondensor und Teilchen erst wieder in die richtige Lage zueinander gebracht werden mußten. Öl dagegen ist nicht so leicht flüchtig und zäh genug, bei dem Verschieben zusammenzuhalten. Man muß freilich auch hier noch etwas reichlich Immersion geben, um das Auseinanderfließen zu verhindern.

B. Optik. Das benutzte Mikroskopstativ war ein großes Zeiss-sches mit dreh- und zentrierbarem Kreuztisch. Der vierfache Revolver saß am Tubus mittels eines Objektivschlittens, der die genaue Zentrierung des Objektivs zum Teilchen auszuführen gestattete. Als Dunkelfeldkondensor dienten der Kardioid- sowie der Paraboloidkondensor der Firma Zeiss. Als Lichtquelle wurde eine Wolframbogenlampe (Punktlichtlampe: 50 Volt, 1,3 Amp.) verwandt.

Die früher benutzte selbstregulierende Kohlenbogenlampe erwies sich hier als nicht gut brauchbar, da selbst bei nur leichtem Springen des Brennflecks im positiven Krater auch die Interferenzstreifen hin und her sprangen und damit eine einwandfreie Beobachtung derselben unmöglich wurde. Das ruhige Brennen der Punktlichtlampe hingegen läßt sie für Interferenzbeobachtungen, wie die vorliegenden, äußerst geeignet erscheinen. Berücksichtigt man den weiteren Vorteil, daß das lästige Auswechseln der Kohlen bei ihr völlig fortfällt, sowie ihre normale Lebensdauer von etwa 200 Brennstunden, so ist dieselbe wohl für ultramikroskopische Untersuchungen jeder Art der Kohlenbogenlampe gleichwertig zu erachten, sofern nicht auf äußerste Ausnutzung der Lichtintensität Wert gelegt wird.

Eine Linse ($f = 7$ cm, $d = 5$ cm) sammelte das Licht der Punktlichtlampe so auf den Planspiegel des Mikroskops, daß die Wolframkugel in der Eintrittsebene des Dunkelfeldkondensors abgebildet wurde. Als Immersionsflüssigkeit zwischen letzterem und dem Objektträger diente, wie schon bemerkt, Zedernöl ($n_D = 1{,}515$).

Zur Beobachtung des Minimums reichte die stärkste Okularvergrößerung nicht aus. Es wurde daher als Okular, ähnlich wie bei den Fernrohrbeobachtungen, ein Hilfsmikroskop verwandt. Dasselbe war durch ein in den Tubus des „Spaltmikroskops" eingesetztes Verlängerungsstück mit diesem starr und zentrisch verbunden.

Ein Versuch, durch Höher- bzw. Niedrigerstellen des Hilfsmikroskops die Tubuslänge und damit den freien Objektabstand des Objektivs im Spaltmikroskop wesentlich zu verändern und so etwa den Meßbereich des



letzteren zu vergrößern (vgl. S. 701 sowie Tabelle 1), mußte mißlingen, da ja die Objektive chromatisch und sphärisch für einen bestimmten Objektabstand korrigiert sind. Das Hilfsmikroskop ist daher so einzusetzen, daß bei dem normalen freien Objektabstand des Objektivs im Spaltmikroskop gearbeitet werden kann.

Eine Übersicht über die bei den Versuchen benutzte Beobachtungsoptik gibt Tabelle 2.

Tabelle 2. Übersicht über die benutzte Beobachtungsoptik.

Spaltmikroskop					Hilfsmikroskop		
Versuch Nr.	Objektiv	Num. Apertur	Freier Objekt-Abstand mm	Okular	Objektiv	Okular	Vergrößerung
1	Z.-Achr. AA	0,3	7,5	5	Z.-Apochr. 16	3	70
2	„ „	0,3	7,5	4	„ 16	5	150
3, 3a	„ „	0,3	7,5	4	Z.-Achr. A	5	134
4, 5	„ „	0,3	7,5	4 u. 2	„ „	4	91
6	„ A	0,2	9,0	4	„ AA	4	97
7, 8, 9	„ AA	0,3	7,5	4	„ A	4	91
10	W.-Z.-Achr. 3a	0,4	5,1	1	„ a_3	4 u. 5	47 u. 68
11	„ „ 3a	0,4	5,1	1	„ a_3	Komp. 20×	100
12	„ „ 3a	0,4	5,1	4	„ A	4	91

Es bedeuten: Z. = Zeiss (Jena), W.-Z. = Winkel-Zeiss (Göttingen).

C. Herstellung der Teilchen. Gemessen wurden ausschließlich auf dem Objektträger festliegende Teilchen, und zwar, von einer Ausnahme abgesehen, solche aus Hg und Mastix. Nur als Übergang von den Fernrohrmessungen wurden auch hier anfangs Drähte als Objekt gewählt, und zwar Wollastondrähte von etwa 1 μ Durchmesser.

Die Herstellung der Teilchen geschah bei Hg in der Weise, daß dasselbe verdampft und auf dem gut gereinigten Objektträger niedergeschlagen wurde. Durch einige Pinselstriche wurde der dichte Niederschlag zerteilt, so daß nunmehr leicht diskrete Teilchen gefunden werden konnten, die der Messung unterworfen wurden.

Bei Mastix wurde eine sehr verdünnte, stark alkoholische Lösung hergestellt und ein Tropfen derselben in das Dunkelfeld gebracht, welcher unter steter Beobachtung rasch verdunstete. Dabei setzten sich die Teilchen auf dem vorher natürlich ebenfalls gut gereinigten Objektträger ab und waren nun auch der Messung zugänglich.

Das Wasser sowie der Alkohol wurden vor ihrer Verwendung zweimal destilliert, und auch sonst wurde darauf geachtet, daß keine optischen

Verunreinigungen in die Lösung kamen. Dagegen wurde bei der Reinigung der Objektträger die von Siedentopf[1]) für das Arbeiten mit dem Kardioidkondensor empfohlene peinliche und mühevolle Sauberkeit nicht völlig streng innegehalten, da im Falle des Hg dieses sich von anderen Teilchen durch sein Aussehen deutlich unterschied und im Falle des Mastix ja direkt beobachtet wurde, welche Teilchen sich auf dem Objektträger niedersetzten und welche eventuell schon vorher dort waren.

D. Zentrierung. Bevor nun mit einer Messung begonnen wurde, mußte erst einmal dafür gesorgt werden, daß Teilchen, Optik und Spalt gut zueinander zentriert waren. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Partikelchen von passenden Dimensionen mit starker Vergrößerung (600- bis 1200 fach) direkt betrachtet und dasselbe so in das Zentrum des Dunkelfeldes gebracht, daß es als dunkle Scheibe mit einem gleichmäßig leuchtenden Ring um sich erschien. Damit erst war nämlich die Sicherheit gegeben, daß das aus dem Kondensor tretende Licht an allen Stellen des Partikelrandes gleich stark gebeugt wurde. Nachdem sich noch die Umgebung des Teilchens dem Auge eingeprägt hatte, wurde ein schwächeres Objektiv vor den Tubus geklappt und das Teilchen wieder identifiziert. Dies wurde wiederholt, bis das Objektiv, mit dem die Interferenzmessung ausgeführt werden sollte, vor dem Tubus saß. Bei einiger Übung erreicht man es auf diese Weise leicht, das anfangs bestimmte Partikelchen richtig herauszufinden, selbst wenn die Zwischenstufen zwischen dem zuerst verwandten starken Objektiv und dem späteren Meßobjektiv fortgelassen werden.

Nunmehr wurde mit Hilfe des Objektivschlittens die Optik des Spaltmikroskops zum Teilchen zentriert, sodann der Tubus hochgeschraubt und die Spaltkappe mittels einer einfachen Drehvorrichtung ihres Haltestativs vor das Objektiv geklappt. Darauf wurde der Tubus wieder gesenkt, bis die obere Fläche des Spaltbleches scharf sichtbar wurde, und dieses, wie S. 704 beschrieben, zentriert. Sodann wurde der Tubus weiter gesenkt, bis das Beugungsbild des Teilchens mit seinen Interferenzstreifen, die natürlich senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Spaltmitten verliefen, scharf sichtbar wurde.

Nachdem so auf den normalen freien Objektabstand bei 16 cm Tubuslänge eingestellt war, wurde der Innenteil des Tubus vorsichtig unter Festhalten des Außenteils aus diesem herausgehoben und in seine Fassung unten ein schwächeres Objektiv geschraubt (siehe Tabelle 2), so daß dieser

[1]) l. c. S. 14 ff.

Innenteil jetzt das Hilfsmikroskop bildete. Er wurde nunmehr in das Verlängerungsstück gesetzt und dieses mit den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie früher in den Außenteil, der jetzt das Spaltmikroskop bildete, zurückgeschoben. Und zwar geschah dies so weit, bis das Beugungsscheibchen mit seinen Interferenzen wieder leidlich scharf gesehen werden konnte. Die völlige Schärfe durfte nunmehr unbedenklich mit der Feinregulierung des Spaltmikroskops eingestellt werden. Erforderlichenfalls wurde dann noch einmal die gesamte Beobachtungsoptik mit Hilfe des Objektivschlittens zum Teilchen zentriert und zur Optik wiederum der Spalt.

Natürlich konnte die Zentrierung der Optik zum Teilchen auch ohne vorgebauten Spalt ausgeführt werden. Letzterer hätte dann jedoch besonders zentriert werden müssen, so daß der zeitliche Aufwand in jedem Falle derselbe gewesen wäre. Er betrug übrigens nach Erlangung der nötigen Handfertigkeit nur etwa ein bis zwei Minuten. Doch war dann die Mitte des Dunkelfeldes genau festgelegt und so die Möglichkeit gegeben, sich nunmehr durch Verschieben des Präparates unter den Spalt ein beliebiges Teilchen zur Messung auszuwählen.

E. Gang der Messung und Art des Effekts. Der Gang derselben ist nun folgender: Wir notieren zunächst die Nonienstellungen des Kreuztisches bei zentraler Lage des zu untersuchenden Teilchens; sodann betätigen wir den Kreuzschlitten und heben und senken damit den Spalt, bis der Effekt eintritt. Auf denselben stellen wir ein, entfernen vorsichtig wie früher das Hilfsmikroskop und versehen das Spaltmikroskop mit einem mittleren oder schwachen Okular, um für die nun folgende Bestimmung der Entfernung d Spaltebene–Objekt alles durch die Spaltlöcher tretende Licht ausnutzen zu können. Dieselbe wird unter Zuhilfenahme der mit dem Objektträger unter den Spalt geschobenen Normalplatten, wie oben S. 704 beschrieben, ausgeführt.

Das Wiederfinden des Teilchens geschieht in einfacher Weise durch Zurückschieben des Kreuztisches und damit des Objektträgers in die früher notierten Nonienstellungen. Man kontrolliert jetzt die Zentrierung des Spaltes, setzt das Hilfsmikroskop wieder ein und zentriert, wenn nötig, diesmal das Teilchen zur Optik durch weiteres Verschieben des Objektträgers. Sodann kann eine zweite Minimumeinstellung gemacht und das zugehörige d bestimmt werden.

Die Art der Erscheinung ist diese: Sind in dem Beugungsbild, was meist der Fall, drei gelblichweiße helle Interferenzstreifen auf dunklem Grunde sichtbar, so wird bei Verkleinerung von d durch Senken des Spaltes das mittlere Maximum breiter und langsam verwaschen und teilt

sich schließlich in zwei helle Streifen auf, einen dunklen zwischen sich entstehen lassend. Bei weiterer Verkleinerung von d werden alle Streifen wieder scharf. Eingestellt wurde auf den Beginn der Spaltung des mittleren Maximums (Stelle der größten Verwaschenheit desselben).

Ebenso oft kam es natürlich auch vor, daß zur Erzielung des Effekts die Entfernung Spaltebene—leuchtendes Teilchen vergrößert werden mußte. Dann bestand jener in dem Verschwinden des mittleren dunklen Streifens, auf das diesmal eingestellt wurde. Beide Einstellungen sind natürlich identisch. Beidemal war nämlich der mittlere helle Streifen am breitesten und verwaschensten. Daß der Effekt nur in der Mitte stattfindet, steht in Übereinstimmung mit den Befunden fast aller Autoren, die die Michelsonsche Methode für Sternmessungen benutzt haben, und war auch bei den Vorversuchen mit dem Fernrohr bereits festgestellt worden.

F. Meßergebnisse und deren Diskussion. Die Resultate der in der geschilderten Weise durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 3 niedergelegt, und zwar nach abnehmendem Teilchendurchmesser geordnet.

Tabelle 3.

Ergebnisse der Mikroskopmessungen an Teilchen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Versuch Nr.	Art des Objekts	Abstand Objekt –Spaltebene d mm	Spaltdistanz s mm	Spaltbreite b mm	Teilchendurchmesser		
					e_{direkt} μ	$e_{\text{Gl. (6)}}$ μ	$e_{\text{Mich.}}$ [Gl. (4)] μ
1	Wollastondraht	4,87	1,36	0,90	1,01	0,99	0,98
6	? (Staub)	6,55	1,23	0,78	1,47	1,47	1,46
5	Hg-Teilchen	4,33	1,23	0,78	0,90	0,98	0,97
9	„	3,94	1,23	0,78	—	0,89	0,88
8	„	3,88	1,23	0,78	—	0,88	0,87
2	Mastixteilchen	6,34	2,40	—	0,72	0,74	0,73
4	Hg-Teilchen	3,11	1,23	0,78	0,68	0,71	0,70
3	Mastixteilchen	5,43	2,52	1,32	0,54?	0,61	0,59
3a	„	6,49	2,84	1,50	0,54?	0,64	0,63
7	Hg-Teilchen	2,55	1,23	0,78	0,56	0,59	0,57
10	„	2,69	1,50	—	ca. 0,50	0,51	0,49
11	„	2,57	1,50	—	„ 0,50	0,49	0,47
12	„	1,84	1,44	0,82	nicht meßb.	0,38	0,35

Versuch 1 wurde, wie schon bemerkt, als Übergang von den Fernrohrmessungen an einem Wollastondraht von etwa 1 μ Durchmesser ausgeführt. Derselbe wurde dabei zunächst mit etwa 315 facher Vergrößerung betrachtet und so lange im Dunkelfeld verschoben, bis seine beiden Kanten

gleich hell zu leuchten schienen. Dies entsprach der früher mitgeteilten Zentrierung des Teilchens im Dunkelfeld. Danach erst wurde mit der Messung begonnen.

Alle übrigen Untersuchungen sind, wie auch bereits mitgeteilt, an Hg- und Mastixteilchen vorgenommen. Nur Versuch 6 macht eine Ausnahme. Bei ihm wurde ein inmitten von Hg liegendes, aber von diesem in seinem Aussehen total verschiedenes Partikelchen, wahrscheinlich Staub, gemessen.

d ist in der Tabelle mit Ausnahme von Versuch 1 und 3a das Mittel aus zehn Bestimmungen. Versuch 1 wurde erst nach 14 d-Messungen wegen Ermüdung der Augen abgebrochen. Da das Ergebnis zeigte, daß 10 Messungen genügen, wurde später diese Anzahl gewählt. In Versuch 3a wurde das Teilchen von Versuch 3 zur Kontrolle mit einer anderen Spaltdistanz s untersucht und dabei nur ein d-Wert ermittelt. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Messungen ist befriedigend.

s und ebenso die Eigenbreite b der Spalte wurden mikroskopisch bestimmt.

Jedes untersuchte Teilchen wurde, soweit möglich, auch direkt gemessen und die Resultate in Spalte VI niedergelegt. Spalte VII gibt die nach Gleichung (6) gewonnenen Durchmesser und Spalte VIII die nach Michelson [Gleichung (4)] berechneten. Als Wellenlänge des wirksamen Lichtes wurde dabei $\lambda = 0{,}55\,\mu$ angenommen, entsprechend dem physiologisch wirksamsten Teile des Spektrums.

Auf eine Angabe der prozentualen Abweichungen zwischen Spalte VI und Spalte VII wurde verzichtet. Bedenkt man nämlich, daß die direkte Messung mit einem Trockensystem der numerischen Apertur 0,9 ausgeführt werden mußte, das also bei zentraler Beleuchtung höchstens $0{,}61\,\mu$ aufzulösen vermag, so erkennt man, daß dieser direkten Messung selbst bei der für sie verwandten seitlichen Beleuchtung merkliche Fehler anhaften werden. Eine Aufstellung der Abweichungen in Prozenten würde somit kein wahres Bild von der Genauigkeit der Methode geben. Immerhin ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Spalten eine gute.

Bei den Versuchen 7, 8 und 9 unterblieb die direkte Messung.

Das kleinste gemessene Teilchen (Versuch 12) hatte einen Durchmesser von $0{,}38\,\mu$. Das dabei benutzte Objektiv hatte eine numerische Apertur 0,4 und einen normalen freien Objektabstand von 5,1 mm; es hätte also direkt höchstens $0{,}70\,\mu$ aufzulösen vermocht.

Die Abweichungen der nach Gleichung (6) und der nach Michelson [Gleichung (4)] berechneten Durchmesser betragen auch bei den hier auftretenden kleinen d-Werten nur wenige Prozent.

Wollte man unter der Annahme, daß die Lichtquelle ein leuchtendes Scheibchen sei, die Teilchendurchmesser nach Gleichung (5) berechnen, so wäre dazu nur nötig, die Werte der Spalte VII mit 2,44 zu multiplizieren. Die Diskrepanz, die so zwischen den errechneten und den direkt gemessenen e-Werten entstehen würde, zeigt dann jedoch deutlich, daß jene Annahme falsch ist, da so groß die Fehler der direkten Messung natürlich nicht sein können.

Umgekehrt beweist die verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen den Spalten VI und VII, daß man die Lichtquelle tatsächlich als leuchtenden Ring auffassen muß, von dem vor allem die Enden des zur Verbindungslinie der Spalte parallelen Durchmessers an dem Zustandekommen des Effekts beteiligt sind, d. h. des Durchmessers, dessen Größe ermittelt werden soll. Es ist damit also die gute Brauchbarkeit der in § 2 gegebenen Gleichung (6) erwiesen. Im nächsten Abschnitt dieses Paragraphen wird übrigens dieser Deutung von der hauptsächlichen Wirksamkeit der Enden des betrachteten Durchmessers eine weitere Stütze hinzugefügt werden. Vorher sei jedoch noch eine Notiz über die praktische Erreichbarkeit der theoretischen unteren Grenze des Meßbereichs eines Objektivs sowie über die Fehler der Methode erlaubt.

Wir bemerken dazu, daß Teilchen 10 mit Objektiv *AA* gerade nicht mehr gemessen werden konnte. Ähnlich konnte Teilchen 12 mit Objektiv 3a eben noch bestimmt werden. Berechnet man beide Male den Unterschied der genannten Partikelgrößen zu den aus Tabelle 1 ersichtlichen kleinsten mit dem betreffenden Objektiv theoretisch meßbaren in Prozenten des letzteren, so erhält man für Teilchen 10 10,9 Proz. und für Teilchen 12 11,8 Proz. Man wird also im allgemeinen sagen können, daß man der theoretischen unteren Grenze für den Meßbereich eines Objektivs in der Tat recht nahe kommt. Und zwar wird der kleinste praktisch meßbare Durchmesser im Mittel etwa 10 Proz. über dem kleinsten theoretisch bestimmbaren liegen.

Die Fehler der Methode schätzt Verfasser auf Grund von in der Dissertation mitgeteilten Berechnungen und Überlegungen im ganzen auf etwa 4 bis 5 Proz.

G. Polarisationsbeobachtungen. Das an den Hg- sowie auch den Mastixteilchen gebeugte Licht erwies sich als fast vollständig linear polarisiert, und zwar ist die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors in jedem Punkte des Kreises radial. Betrachtet man also den leuchtenden Beugungsring eines Teilchens durch ein Nicol, das langsam gedreht wird, so drehen sich mit ihm die ausgelöschten Enden eines Durchmessers.

Bei Beobachtung durch ein Wollastonprisma steht der in dem einen Bilde ausgelöschte Durchmesser senkrecht zu dem im anderen Bilde ausgelöschten.

Auch das an einem Wollastondraht gebeugte Licht ist teilweise linear polarisiert, jedoch nicht so stark wie das an den Teilchen gebeugte. Dies ist wohl auf die rauhe Oberfläche des Drahtes, an dem vermutlich auch Verunreinigungen aus der zur Abätzung benutzten Salpetersäure haften, und auf die so bedingte diffuse Reflexion zurückzuführen. Auch hier steht die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors senkrecht zur Drahtkante.

Die genannte Polarisationserscheinung ermöglicht bei den Teilchen zu entscheiden, ob man noch diese selbst sieht oder nur ihre Beugungsscheibchen. Im ersteren Falle wird nämlich, selbst wenn kein leuchtender Ring mehr erscheint, beim Betrachten durch ein Nicol ein Durchmesser ausgelöscht oder zumindest in seiner Intensität geschwächt sein. Wenn dagegen nur das Beugungsscheibchen sichtbar ist, in dem ja überall Licht in allen Richtungen schwingt, kann diese Schwächung nicht mehr festgestellt werden.

Im Hinblick auf die vorliegenden Untersuchungen bietet nun der Polarisationseffekt eine Möglichkeit, die Methode der Messung etwas abzuändern. Man habe nämlich etwa für ein Teilchen auf den Beginn der Spaltung des mittleren Maximums eingestellt und betrachte nun die Erscheinung durch ein Wollastonprisma. Es werden dann zwei Bilder des Beugungsscheibchens mit seinen Interferenzstreifen zu sehen sein. Im folgenden bezeichne Bild 1 stets das, in dem bei direkter Beobachtung der zu den Interferenzstreifen parallele Teilchendurchmesser ausgelöscht ist, den wir als den senkrechten bezeichnen wollen. Dann ist Bild 2 dasjenige, in dem bei direkter Beobachtung der wagerechte Durchmesser fortgenommen wird.

Im ersten Bilde wird nun, wenn vorher ohne Wollastonprisma auf den Effekt eingestellt war, in dem breiten verwaschenen Streifen ein Minimum mehr oder weniger scharf sichtbar, so daß das Bild vier äquidistante Maxima aufweist. Auf diese Äquidistanz kann aber eingestellt und aus dem betreffenden d wie früher e berechnet werden.

Denn das Erscheinen des Minimums in der Mitte der beiden Maxima ist wohl darauf zurückzuführen, daß in diesem Bilde fast nur Licht zur Geltung kommt, das von den Enden des zu der Verbindungslinie der Spaltmitten parallelen Durchmessers herrührt, das ist aber, wie schon bemerkt, der Durchmesser, dessen Größe bestimmt werden soll. Denn das Licht, das von den Partien um den senkrechten Durchmesser des Teilchens kommt, wird ja in diesem Bilde ausgelöscht.

Fig. 3 möge die mitgeteilte Auffassung etwas veranschaulichen. Die Striche sollen die Interferenzmaxima andeuten. Fig. 3a gibt dann schematisch die Erscheinung wieder, wenn die Maxima der beiden von je einem Durchmesserende herrührenden Systeme sich überdecken, wie es gewöhnlich der Fall ist. Fig. 3b gibt die Erscheinung, wenn die Maxima des einen Systems gegen die des anderen um eine halbe Wellenlänge verschoben sind, entsprechend der Äquidistanz im ersten Wollastonbild. Beteiligt sind an dem Vorgang offenbar stets nur die Maxima nullter und erster Ordnung.

a | | |

b | | | |

Fig. 3a u. b.

Eine weitere Stütze für die gegebene Deutung bietet endlich die Tatsache, daß der Effekt der Spaltung auch im zweiten Wollanstonbild auftritt, jedoch erst nach weiterer Verkleinerung von d. Hier sind aber auch fast nur Partien des Teilchens wirksam, die seinem senkrechten Durchmesser näher liegen. Dann muß in der Tat der wagerechte Durchmesser kleiner erscheinen, also d ebenfalls zu klein bestimmt werden.

Bemerkenswert ist endlich noch die Tatsache, daß auch im ersten Wollastonbild das mittlere Minimum zum Verschwinden gebracht werden kann. Und zwar tritt dies Verschwinden ein, wenn man — etwa nach Einstellung auf die Äquidistanz — d vergrößert. Dann rücken also die mittleren Maxima wieder übereinander. Die Einstellung auf den Beginn der Spaltung in diesem Bilde würde daher einen zu großen Durchmesser berechnen lassen. Andererseits kann dies frühe Auftreten des Effekts dazu benutzt werden, den Meßbereich eines Objektivs nach kleineren e hin zu erweitern. Doch ist der Betrag dieser Erweiterung nicht unabhängig von der Intensität des gebeugten Lichtes. Für Hg scheint er etwa 20 Proz. auszumachen.

Im ganzen geht also das Auftreten der Erscheinung in dieser Reihenfolge vor sich: Es mögen etwa anfangs im ersten Wollastonbild drei Maxima sichtbar sein. Durch Verkleinerung von d spaltet sich dann dort das mittlere Maximum in zwei auf. Weiteres Senken des Doppelspalts erzeugt Äquidistanz der Maxima; diese Stellung ist identisch mit der bei Beginn der Spaltung bei Beobachtung ohne Wollastonprisma. Noch weitere Verkleinerung von d läßt endlich die Teilung des mittleren Maximums auch im zweiten Wollastonbild auftreten.

Für die genannten Einstellungen kann folgendes in bezug auf die Durchmesserbestimmung gesagt werden: Die auf den Beginn der Spaltung im ersten Bilde ergibt einen zu großen e-Wert, die auf Äquidistanz der Streifen ebenda (oder Beginn der Spaltung bei Beobachtung ohne Wolla-

stonprisma) gibt den richtigen, und die Einstellung auf den Beginn der Spaltung im zweiten Wollastonbild endlich ergibt einen zu kleinen Wert für den Teilchendurchmesser.

H. Der „V-Spalt“. Aus dem in den beiden vorangegangenen Abschnitten Gesagten und vor allem aus den Meßergebnissen ist deutlich ersichtlich, daß die Methode des Michelsonschen Sterninterferometers in der Tat zur Größenbestimmung kleiner Teilchen herangezogen werden kann. Es wird weiterhin darauf ankommen, die Messungen möglichst einfach zu gestalten. Bei der hier beschriebenen Anordnung erscheint die Untersuchung insbesondere infolge der d-Bestimmung etwas erschwert. Davon kann man sich aber frei machen, wenn man, wie bei den Fernrohrbeobachtungen, auch hier mit variabler Spaltentfernung arbeitet und d bei jeder Teilchenmessung nur einmal auf die früher beschriebene Weise bestimmt. Verfasser ließ daher an Hand eines von ihm angegebenen Modells von der Firma Schmidt & Haensch (Berlin) einen Doppelspalt mit variabler Spaltdistanz konstruieren und bauen, den dieselbe mit äußerster Präzision ausführte. Er hat im wesentlichen folgendes Aussehen:

Ein Schlitten ist in seiner Schwalbenschwanzführung in der üblichen Weise durch Federn und Schrauben nach zwei Richtungen verschiebbar. Er trägt an dem der Schraube abgewandten Ende drei gesonderte Stahlzungen von 0,22 mm Dicke, die zwischen sich einen Schlitz von 0,80 mm Breite in Gestalt eines großen lateinischen V freilassen, wie es Fig. 4 andeutet. Der Winkel des V beträgt etwa 13°. Die Zungen gleiten ihrerseits auf einem an der Schlittenführung festen Stahlblech von 0,55 mm Dicke, in das senkrecht zur Mittellinie des V ein Schlitz von ebenfalls 0,80 mm Breite eingefräst ist. Dieser Schlitz wird vor die Mitte des Beobachtungsobjektivs gebracht. Über ihn wandert das V mit der Verschiebung des Schlittens fort, immer nur zwei zur Mittellinie des V genau symmetrisch gelegene Löcher frei lassend. Durch diese allein kann das von den Teilchenrändern abgebeugte Licht in die Optik gelangen. Damit ist in einfacher Weise eine Apparatur zur kontinuierlichen Veränderung der Spaltdistanz gegeben. — Das untere Blech mit dem eingefrästen Spalt, also das, auf dem die Zungen gleiten, ist rings um den Spalt noch verdünnt, so daß die Dicke des Doppelspalts insgesamt nur 0,40 mm beträgt. Außerdem sind noch die Kanten des Schlitzes und der Zungen abgeschrägt, so daß die Entfernung d Objekt-Spaltebene genau bis zur oberen Fläche des unteren Bleches zu messen ist. Die notwendige

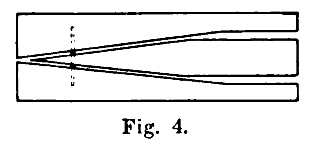


Fig. 4.

Zentrierung erreicht man auch hier wiederum in einfacher Weise durch leichte Schläge auf das schwere Haltestativ, das sich ebenfalls wieder auf einem seitlichen Tische, isoliert vom Mikroskop, befindet.

Die Messung mit dem Apparat gestaltet sich noch dadurch besonders einfach, daß man bei Verwendung eines bestimmten Objektivs stets mit demselben Abstand d Objekt-Spaltebene arbeiten kann. Es läßt sich dann für das d des betreffenden Objektivs nach Gleichung (6) der Teilchendurchmesser e als Funktion der Spaltdistanz s oder besser noch der Schlittenteilung graphisch darstellen, so daß man nach Einstellung auf den Effekt aus dem am Schlitten abgelesenen Teilstrich aus der Kurve den Durchmesser des untersuchten Teilchens in einfacher Weise entnehmen kann. Damit ist die Messung kleiner Teilchen in ganz kurzer Zeit in exakter Weise ermöglicht.

Das kleinste bisher überhaupt gemessene Partikelchen wurde mit dem V-Spalt und mit Hilfe eines Apochromats von Winkel (Göttingen) (num. Apertur 0,65; normaler freier Objektabstand 1,5 mm) bestimmt. Es besaß einen Durchmesser von 0,24 μ.

Versuche, bei denen der Apparat hinter dem Objektiv eingebaut werden soll, sind, wie bereits früher bemerkt, in Vorbereitung und werden die praktisch erreichbare untere Grenze des Meßbereichs weiter herabdrücken, zumal da dann auch Messungen mit Immersionssystemen in Angriff genommen werden können.

Zum Schluß seien noch einige der Anwendungsgebiete der beschriebenen Meßmethode angeführt. Es ist klar, daß dieselbe überall da angewandt werden kann, wo es sich um Kolloide oder Dispersionen handelt, deren Partikelchen der direkten Messung nicht mehr oder nur auf mikrophotographischem Wege zugänglich sind, und deren Größen im Meßbereich der Methode liegen. Weiterhin können mit ihr alle Arten von Zerstäubungsprodukten untersucht werden. Auch Medizinern kann zur Untersuchung der Größe und Form von Bakterien usw. die Methode große Dienste leisten. Da sie ferner die Messung kleiner Teilchen mit Objektiven von verhältnismäßig großem freien Objektabstand zu messen gestattet, ist beabsichtigt, einen Anwendungsversuch auf die Größenbestimmung der Teilchen im Ehrenhaft-Millikan-Kondensator zu machen, der aber wohl nur mit hinter dem Objektiv eingebautem Doppelspalt zum Erfolg führen wird.

§ 4. Zusammenfassung. 1. Es wird die Anwendbarkeit der Methode des Michelsonschen Sterninterferometers auf die Größen-

bestimmung kleiner Teilchen diskutiert. Für das erste Verschwinden der Interferenzstreifen erhält man die Bedingungsgleichung

$$e = \frac{1}{4}\lambda \sqrt{\frac{4d^2}{s^2} + 1},$$

worin e der Abstand zweier leuchtender Punkte ist, die sich auf dem Objektträger befinden, λ die Wellenlänge ihres ausgestrahlten Lichtes, d der Abstand eines Doppelspalts vom Objektträger und s die Entfernung der beiden Spaltmitten.

Es wird ferner gezeigt, daß ähnlich wie beim Fernrohr auch beim Mikroskop das „Auflösungsvermögen" eines Objektivs durch diese Interferenzbeobachtungen gegen dasjenige bei direkter Beobachtung verdoppelt wird. Die untere Grenze des Meßbereichs wird für einige Objektive angegeben (Tabelle 1). Als theoretisch kleinste, überhaupt mit der Methode meßbare Entfernung wird ein Viertel der benutzten Wellenlänge errechnet.

Bei Benutzung von Immersionssystemen der numerischen Apertur 1,3 kann man mithin nach der Theorie noch Teilchen von 106 mμ Durchmesser bestimmen, wenn $\lambda = 0{,}55\,\mu$ angenommen wird.

2. Es werden erstmalig die Michelsonschen Interferenzbeobachtungen auch an kleinen Teilchen (Hg und Mastix), die sich im Dunkelfeld des Kardioid- oder des Paraboloidkondensors der Firma Zeiss befinden, ausgeführt. Dabei wird nicht die Spaltdistanz, sondern die Entfernung der Teilchen von der Spaltebene kontinuierlich verändert. Die Größen der gemessenen Teilchen umfassen den Durchmesserbereich von 1,5 μ bis 0,38 μ (Tabelle 3). Die Übereinstimmung mit den direkten Messungen ist gut.

3. Weitere mit einem „V-Spalt" von variabler Spaltdistanz ausgeführte Untersuchungen lassen als kleinstes bisher gemessenes Teilchen ein solches von 0,24 μ Durchmesser bestimmen, und zwar mit einem Objektiv der numerischen Apertur 0,65 und des normalen freien Objektabstandes 1,5 mm.

4. Die kleinste mit einem Objektiv praktisch meßbare Entfernung ergibt sich etwa 10 Proz. über dem aus der Theorie errechneten unteren Grenzwert seines Meßbereichs.

5. Auf Grund der radialen Polarisation des gebeugten Teilchenlichtes wird auf eine Möglichkeit zur Abänderung der Methode hingewiesen, bei der die Äquidistanz der Interferenzmaxima im „ersten Wollastonbild" eingestellt werden kann.

6. Es wird auf einige Anwendungsgebiete der Methode hingewiesen.



Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Physik der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Die Anregung zu ihr empfing ich von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. von Baeyer. Dafür, sowie für das stete rege Interesse, das er der Ausführung der Arbeit entgegenbrachte, möchte ich auch hier herzlich Dank sagen.

Für die Anschaffung des großen Mikroskopstativs wurden von der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften freundlichst die Mittel zur Verfügung gestellt. Auch die Helmholtz-Gesellschaft gab zur Beschaffung der optischen Ausrüstung sowie sonstigen Materials bereitwilligst Mittel her. Dafür sei beiden Gesellschaften auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Zur Frage der unteren Grenze der vorstehend beschriebenen Meßmethode.

Von **O. von Baeyer** und **Ulrich Gerhardt** in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 29. Dezember 1925.)

Es wird gezeigt, daß unabhängig von der Art der Anordnung des Doppelspaltes stets die numerische Apertur des Beobachtungsobjektivs dem Auflösungsvermögen des Interferenzmikroskops eine Grenze setzt.

Die in der vorstehenden Arbeit gegebene Gleichung

$$e = \frac{1}{4} \frac{\lambda}{n \cdot \sin u} \tag{1}$$

für die kleinste mit der Interferenzmethode meßbare Entfernung zeigt, daß dieses kleinste e von der numerischen Apertur des jeweiligen Beobachtungsobjektivs abhängig ist. Allgemeiner gefaßt läßt sich mithin

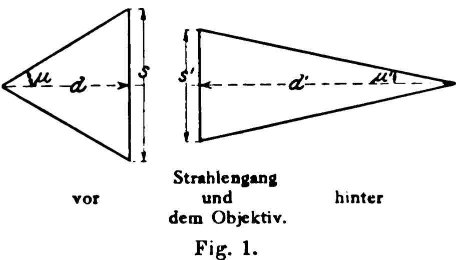


Fig. 1.

sagen, daß nach Einstellung auf das Minimum der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen der zugehörige Teilchendurchmesser aus der Apertur, die durch den Abstand der beiden Spaltlöcher gegeben ist, berechnet werden kann. Würde man nun den Doppelspalt hinter dem Objektiv anbringen, so würde er genau so wirken wie ein vor dem Objektiv angebrachter Spalt, dessen Spaltdistanz sich aus der bekannten Abbeschen Sinusbedingung für aplanatische Abbildung

$$\frac{n \cdot \sin u}{n' \cdot \sin u'} = \frac{y'}{y} = \text{const}$$

berechnen ließe. Die Beziehung zwischen den beiden Spaltabständen ergibt sich nämlich daraus zu

$$\frac{n \cdot s \cdot \sqrt{4 d'^2 + s'^2}}{n' \cdot s' \cdot \sqrt{4 d^2 + s^2}} = \text{const},$$

wobei die Bedeutung der Buchstaben aus der Figur ersichtlich ist. Diese Sinusbedingung gilt nun für jede Art der aplanatischen Abbildung. Sie

ist also auch zu fordern, wenn man mit Siedentopf[1]) irgendwo in dem Strahlengang ein Prismensystem anbringt. Eine solche Anordnung läßt sich mithin stets auf eine der in der vorstehenden Arbeit gleiche zurückführen, d. h. das „Auflösungsvermögen" bleibt auch hier durch die Apertur des Beobachtungsobjektivs beschränkt.

Bei Fernrohrbeobachtungen ist genau dieselbe Überlegung anzustellen. Geht man hier von den Winkelgrößen zu linearen Größen über, so ergibt sich, wie ebenfalls in der vorstehenden Arbeit gezeigt wurde, die Gleichung

$$e = \frac{1}{2} \lambda \frac{d}{s}.$$

Jedoch gilt diese nur, solange die Entfernung d Objekt–Spaltebene sehr groß ist gegen die Spaltdistanz s; haben beide dieselbe Größenordnung, so gilt, wie gleichfalls früher gezeigt wurde, die Gleichung

$$e = \frac{1}{4} \lambda \sqrt{\frac{4\,d^2}{s^2} + 1}, \tag{2}$$

die dasselbe besagt wie die obige Gleichung (1). Die Gültigkeit folgt auch daraus, daß bei kleinen Objektabständen für aplanatische Abbildung durch ein Fernrohr selbstverständlich ebenfalls die Sinusbedingung erfüllt sein müßte.

Damit verschwindet das scheinbar paradoxe Ergebnis, daß man mit der Interferenzmethode zwar beliebig kleine Winkel, jedoch nicht beliebig kleine lineare Abstände „aufzulösen" vermag. Denn geht man zur Messung sehr kleiner linearer Durchmesser über, muß man eben mit großen Aperturen, also auch mit Gleichung (2) arbeiten.

Ein Beispiel möge dies noch verdeutlichen: Der Wollastondraht von Versuch 1 der vorstehenden Arbeit (Durchmesser 0,994 μ) wurde mit der Apertur $\sin u = 0{,}14$ gemessen. Denkt man ihn sich in 100 m Entfernung gebracht, so müßte zu seiner interferometrischen Messung die Spaltdistanz 27,928 m betragen, wie man aus Gleichung (2) leicht errechnet. Der Winkel, unter dem der Draht dabei vom Spalt des Fernrohrs aus erscheinen würde, betrüge etwa 0,002″. Bei der mikroskopischen Beobachtung, wie sie in der vorstehenden Arbeit angewandt wurde, betrug der entsprechende Winkel jedoch 42,2″.

Berlin, Inst. f. Phys. d. Landwirtschaftl. Hochschule, d. 23. Dez. 1925.

[1]) Siehe Anm. 1 d. vorst. Arbeit, S. 699.

Bemerkungen zum Beitrag von Herrn A. Antinori über den Ursprung des Johnsen-Rahbek-Effekts[1].

Von **Józef Wasik** in Warschau.

(Eingegangen am 23. Dezember 1925.)

Die Frage des Wesens der elektrischen Anziehung, die als Johnsen-Rahbek-Phänomen bezeichnet ist, habe ich schon in zwei Artikeln zu erklären versucht. Im ersten: „Beitrag zur Erklärung der elektrischen Anziehung, die als Johnsen-Rahbek-Phänomen bezeichnet wird" [2]), wird besonders die Anwendbarkeit der Thomsonschen Elektrometerformel zur Erklärung der elektrischen Anziehung untersucht, welche zwischen den Metall- und Halbleiterplatten stattfindet.

In der zitierten Arbeit hatte ich am Ende folgende Anmerkungen gemacht: „Die Bedeutung solcher losen metallischen Kontakte mit großem Widerstand und beträchtlicher Anziehungskraft ist wichtig zur Erklärung der Johnsen-Rahbek-Anziehung. Ich glaube, daß die beschriebene Erscheinung im Wesen dieselbe wie das Johnsen-Rahbek-Phänomen ist. Bei beiden spielt eine wesentliche Rolle die noch nicht näher bekannte gasförmige oder flüssige Schicht, die die glatten Oberflächen der Kontakte bedeckt."

Und weiter: „Ich nehme an, daß zwischen den Polen sich keine trockene Luft befindet, deren dielektrische Konstante gleich Eins ist, was wesentlich Herr Rottgardt angenommen hat.

Bei meinen Untersuchungen nimmt die Anziehungskraft langsamer als quadratisch mit der Spannung zu, was ich mit der Annahme erkläre, daß die dielektrische Konstante eine Funktion der Spannung ist."

Noch eine Bemerkung: „Nach meiner Meinung kann man die durch Herrn Rottgardt erhaltene Abhängigkeit, nach welcher die Anziehungskraft rascher als quadratisch mit der Spannung zunimmt, nicht damit erklären, daß, wie er sagt, mit zunehmender Potentialdifferenz der Abstand zwischen beiden Oberflächen geringer wird. Es ist zu beachten, daß die Messungen im Moment gemacht werden, in welchem es keine Anpressung zwischen den Platten gibt. Die anziehende Kraft ist im Moment der Messung gleich und umgekehrt der abziehenden Kraft des

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 705, 1925.
[2]) ZS. f. techn. Phys. **5**, 29, 1924.

Wagearmes: im anderen Falle des Herrn Rottgardt könnten sich doch die Platten überhaupt nicht voneinander trennen."

Noch weiter: „Unter der Annahme, daß die Leitfähigkeit der Zwischenschicht von der Polspannung abhängig ist, kann man die Erscheinung mit der Theorie des Thomsonschen Elektrometers erklären."

Die im Artikel von Herrn A. Antinori beschriebenen Untersuchungen kann man als einen Beitrag zur näheren, wie auch sehr wichtigen Bestätigung meiner Behauptungen über das Wesen der besprochenen Erscheinung auffassen, und dafür bin ich Herrn Antinori sehr dankbar. Aber dieselben Resultate erhalte ich auf anderem Wege.

Da Herr Antinori meine Untersuchungen, welche den Hauptbestandteil seiner Veröffentlichung bilden, nicht zitiert, nehme ich an, daß er meine Arbeiten nicht kannte.

Warschau, den 17. Dezember 1925.

Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Bandenspektra von Aluminium".

Von G. Eriksson und E. Hulthén in Lund.

(Eingegangen am 19. Januar 1926.)

In unserer Arbeit obigen Titels[1]) kommt ein Rechenfehler vor, indem das Trägheitsmoment des AlH-Dipols dreimal zu klein geschätzt wurde. Gehen wir nämlich von Tabelle 6 aus, so erhalten wir:

$$2\,B' \sim 12{,}0 \text{ cm}^{-1},$$

woraus, mit Hilfe der bekannten Relation

$$B' = \frac{h}{8\,\pi^2 I' c}$$

das Trägheitsmoment des erregten Moleküls

$$I' = 4{,}62\ 10^{-40}\ \text{g}\,.\,\text{cm}^2$$

wird anstatt unseres Wertes 1,54 10^{-40}). Der entsprechende Kernabstand wird dann:

$$l' = 1{,}70\ 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Für das Molekül im Normalzustand ergibt sich ähnlicherweise aus Tabelle 7

$$2\,B \sim 12{,}6\ \text{cm}^{-1},$$
$$I = 4{,}40\ 10^{-40}\ \text{g}\,.\,\text{cm}^2,$$
$$l = 1{,}66\ 10^{-8}\ \text{cm}.$$

[1]) ZS. f. Phys. **84**. 775, 1925.

Berichtigung zu der Arbeit: „Versuche über Kristallwachstum und Auflösung"[1]).

Von M. Volmer und G. Adhikari.

1. Auf S. 171 sind die Figuren 1, 2, 3 in der Reihenfolge 3, 2, 1 zu betrachten.
2. Auf S. 174 stehen die Figuren 4 und 5 auf dem Kopfe.

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 170, 1925.

Kritische Bemerkungen zur Wiederholung des Michelsonversuches auf dem Mount Wilson.

Von **Hans Thirring** in Wien.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1925.)

1. Die Ergebnisse der von D. C. Miller auf dem Mount Wilson durchgeführten Wiederholung des Michelsonversuches lassen sich mit der Stokes-Planckschen Theorie des mitgeführten Äthers nicht in Einklang bringen, weil nach dieser Theorie der Gradient der Relativgeschwindigkeit zwischen Erde und Äther nicht so groß sein kann, daß diese Geschwindigkeit in der Seehöhe des Mount Wilson schon den von Miller gefundenen Betrag von 9 km/sec erreicht. 2. Die einer Beobachtung zugängliche Ätherdrift müßte während eines Tages merklich konstanten Betrag und merklich konstante Richtung gegen den Fixsternhimmel haben. Aus dieser Tatsache läßt sich der Gang der theoretisch zu erwartenden Interferenzverschiebung als Funktion des Azimuts des Interferometers für verschiedene Stundenwinkel und verschiedene Neigungen der Ätherdrift gegen die Erdachse berechnen. Ein Vergleich mit den Beobachtungsdaten Millers ergibt, daß man einen Beobachtungsfehler von der Größe des ganzen gemessenen Effektes annehmen müßte, um die beobachteten Kurven den berechneten anzupassen. Es wird daraus gefolgert, daß der auf dem Mount Wilson beobachtete Effekt kein reeller sei, mit einer von der Erdbewegung verursachten Anisotropie der Lichtausbreitung gar nichts zu tun habe, sondern auf ungeklärte störende Wirkungen zurückzuführen sei.

Nach einem Bericht von D. C. Miller[1]) wurde der Michelsonversuch mit der von Morley und Miller in den Jahren 1904 und 1905 verwendeten Apparatur neuerlich wiederholt, wobei sich folgende Resultate ergaben: Im Laboratorium der Case School in Cleveland, Ohio, wo auch die ursprünglichen Versuche von Michelson und Morley ausgeführt worden waren, trat abermals kein die Beobachtungsfehler übersteigender Effekt auf. Hingegen ergaben Vergleichsmessungen mit demselben Apparat auf den Mount Wilson in etwa 1800 m Seehöhe einen positiven Effekt, der einer Ätherdrift von ungefähr 9 km/sec entsprechen würde. Dieses Ergebnis wurde aus etwa 5000 Einzelbeobachtungen gewonnen, die im April und Dezember 1921 sowie im April 1925 gemacht worden sind. Magnetische Einwirkungen wurden seit dem Sommer 1921 durch eine Umkonstruktion des Apparates vollkommen ausgeschaltet, der Einfluß der Temperatur wurde durch geeignete Maßnahmen eliminiert. Die

[1]) D. C. Miller, Proc. Nat. Acad. Wash. **11**, 306, 1925; Nature **116**, 49, 1925.



Versuche von 1925 fanden an einer anderen Stelle des Mount Wilson statt als jene von 1921 und ergaben im wesentlichen das gleiche Resultat.

Der positive Ausfall des Millerschen Versuches hat zu der Vermutung Anlaß gegeben, daß die Relativitätstheorie widerlegt sei, und daß an ihrer Stelle die Stokes-Plancksche Theorie des mitgeführten Äthers eine befriedigende Erklärung aller Beobachtungsergebnisse einschließlich der Lichtablenkung am Sonnenrande geben könne[1]).

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß zumindest der zweite Teil dieser Behauptung unrichtig ist. Wenn der auf dem Mount Wilson gefundenene Effekt nicht auf bisher ungeklärte Störungsquellen zurückzuführen ist (wofür in § 2 dieser Notiz schwerwiegende Argumente angeführt werden), so würde er nicht nur die spezielle Relativitätstheorie, sondern auch die Äthertheorien von Fresnel und Stokes widerlegen.

§ 1. Die Annahme A, daß der Äther an der Erdoberfläche im Meeresniveau fast vollständig mitgeführt wird, während mit zunehmender Seehöhe des Beobachtungsortes eine zunehmende Relativbewegung zwischen Äther und Erde stattfindet, läßt sich nur unter Hinzunahme einer zweiten Annahme B aufrechterhalten, daß nämlich die Bewegung des Äthers eine Strömung mit Geschwindigkeitspotential sei. Die Annahme B geht auf Stokes zurück und ist eine notwendige Ergänzung zu A aus folgenden Gründen: a) zur Erklärung der jährlichen Aberration, b) wegen des negativen Ausfalls eines von Michelson im Jahre 1897 angestellten Experimentes[2]) und c), weil sonst die Theorie des mitgeführten Äthers fordern würde, daß Ortsbestimmungen von Sternen an verschieden hoch gelegenen Sternwarten um einen den Beobachtungsfehler weit übersteigenden Betrag differieren müßten, was keineswegs der Fall ist[3])

Die Annahmen A und B sind, wie Lorentz gezeigt hatte[4]), mit der Hypothese der Inkompressibilität des Äthers unvereinbar. Man

---

[1]) L. Silberstein, Nature **115**, 798, 1925; Phil. Mag. (6) **39**, 161, 1920.

[2]) Amer. Journ. of Science (4) **3**, 475, 1897. Bei diesem fast in Vergessenheit geratenen Versuche werden zwei kohärente Lichtbündel längs des Umfangs eines vertikal gestellten Rechtecks in entgegengesetztem Richtungssinn herumgeleitet. (Der analoge Versuch mit horizontal liegendem Rechteck ist bekanntlich in vergrößertem Maßstabe und mit positivem Resultat kürzlich von Michelson und Gale ausgeführt worden. Er liefert den Einfluß der Erdrotation auf die Lichtausbreitung und läßt sich ebensowohl mit der Fresnelschen Theorie des ruhenden Äthers wie mit der allgemeinen Relativitätstheorie, nicht aber mit der Theorie des mitgeführten Äthers in Einklang bringen. Vgl. die Notiz von C. Runge, Naturwissenschaften **13**, 440, 1925.)

[3]) Eddington, Nature **115**, 870, 1925.

[4]) H. A. Lorentz, Abh. über theor. Phys. **1**, 347—349.

könnte sie aber aufrechterhalten unter Hinzunahme der auf Planck zurückgehenden Annahme C: Der Äther ist kompressibel, unterliegt der Schwerkraft und wird daher in der Umgebung der Weltkörper verdichtet. L. Silberstein hat in der oben zitierten Arbeit von 1920 versucht, die beobachtete Lichtablenkung am Sonnenrande aus den Annahmen A, B und C zu erklären. Die numerische Durchrechnung führt dabei unter Zugrundelegung des Boyleschen Gesetzes für den Äther auf eine Verdichtung am Sonnenrande im Betrage von

$$\frac{\varrho}{\varrho_\infty} = 10^{13000}.$$

Es beleuchtet wohl drastisch die Schwierigkeiten einer substantiellen Theorie des Äthers, daß man diese Substanz einerseits wegen des Nichtvorhandenseins von longitudinalen Schwingungen als inkompressibel ansehen muß und auf der anderen Seite zur Erklärung der Lichtablenkung in Gravitationsfeldern annehmen müßte, daß der Äther an der Sonnenoberfläche 10^{13000} mal dichter ist als in großer Entfernung von ihr.

Die Stokes-Plancksche Äthertheorie ist von H. A. Lorentz[1]) durchgerechnet worden, wobei sich für die Relativgeschwindigkeit v des Äthers gegen einen auf der Erdoberfläche ruhenden Beobachter folgende Formel ergibt:

$$v = \frac{v_\infty}{4} \frac{\sigma^3}{e^\sigma - \left(1 + \sigma + \frac{\sigma^2}{2}\right)}. \tag{1}$$

Hier ist v_∞ die Äthergeschwindigkeit in großer Entfernung von der Erde, und σ ist gegeben durch

$$\sigma = \frac{\alpha M}{r}, \tag{2}$$

wobei M die Masse der Erde mal der Gravitationskonstanten bedeutet, r den Abstand des Beobachters vom Erdmittelpunkt und α den unbekannten Proportionalitätsfaktor zwischen Druck und Dichte des Äthers. Dieser unbekannte Faktor kann dazu verwendet werden, um die Formel an die jeweiligen Beobachtungsdaten anzupassen.

Sobald man einen Punkt der durch (1) und (2) gegebenen Kurve $v = v(r, \alpha)$ kennt, ist der Faktor eindeutig gegeben, und die Gleichung (1) kann zur Berechnung von v für andere Werte von r, also andere Seehöhen des Beobachtungsortes verwendet werden. Unter der Annahme, daß der auf dem Mount Wilson gefundene Effekt reell sei und wirklich

[1]) l. c. S. 454—460; Theory of Electrons, S. 314.



einer Ätherdrift von 9 km/sec entspreche, wäre ein Punkt der erwähnten Kurve gegeben durch das Wertepaar:

$$v = 9\ \text{km/sec} \quad \text{für} \quad r = r_0 + 1{,}8\ \text{km},$$

wobei r_0, der Erdradius für das Meeresniveau in mittlerer geographischer Breite, angenähert gleich 6370 km ist. Setzt man dies in (1) ein, so erhält man

$$v = 8{,}994\ \text{km/sec} \quad \text{für} \quad r = r_0.$$

Nach den Lorentzschen Formeln für die Stokes-Plancksche Äthertheorie müßte also eine nahezu gleich große Ätherdrift im Meeresniveau auftreten, was dem negativen Ausfall des Michelsonversuches in Cleveland vollkommen widerspricht. Die Theorie liefert einen um mehrere Zehnerpotenzen kleineren Gradienten der Geschwindigkeit des Äthers als jener, der sich aus den Michelsonversuchen von Cleveland und Mount Wilson ergibt, falls man die Resultate des letzteren als reell ansieht[1]).

§ 2. Durch den Nachweis der Unvereinbarkeit mit der Stokes-Planckschen Äthertheorie wird natürlich das positive Ergebnis des Millerschen Versuches auf dem Mount Wilson nicht aus der Welt geschafft. Es lassen sich aber, ganz abgesehen von diesen rein theoretischen Erwägungen, noch Argumente ganz anderer Natur anführen, die zumindest den Verdacht aufkommen lassen müssen, daß der Effekt durch bisher ungeklärte lokale Störungen zustande gekommen sei und nichts mit einer „Ätherdrift" zu tun habe, wie wir die Relativbewegung zwischen Beobachter und Äther der Kürze halber nennen wollen.

Der von der täglichen Bewegung der Erde erzeugte Anteil dieser Drift beträgt für einen Ort mittlerer Breite nur ungefähr den hundertsten Teil der von der jährlichen Bewegung erzeugten Driftgeschwindigkeit. Da nun der Effekt proportional v^2/c^2 ist, würde die tägliche Bewegung der Erde für sich im Millerschen Apparat bloß eine Verschiebung von

---

[1]) In einem Briefe an die „Nature" (**116**, 132, 1925) machte schon G. Giorgi auf die Schwierigkeiten aufmerksam, die einer Deutung des auf dem Mount Wilson gefundenen Effektes durch die Stokes-Plancksche Äthertheorie entgegenstehen. Denn wenn man den positiven Ausfall des Versuches von Michelson und Gale (Nature **115**, 566, 1925) im Sinne den Äthertheorie deuten will, so beweist er, daß der Äther von der Rotationsbewegung der Erde nicht mitgenommen wird. Man müßte annehmen, daß die Erde auf den Äther einen „purely gravitational grip" habe und ihn daher bloß bei der Translationsbewegung mitnimmt. Dann ist es aber unverständlich, wieso diese vom Gravitationszentrum der Erde ausgehende Wirkung nahe der Erdoberfläche einen so steilen Abfall erfahren kann. — Die oben angestellten Rechnungen liefern eine numerische Bekräftigung der Argumentation Herrn Giorgis.

ungefähr $^1/_{7000}$ einer Streifenbreite verursachen, die sich der Beobachtung vollkommen entzieht. Die in Betracht kommende und einer Beobachtung gegebenenfalls zugängliche Ätherdrift würde sich daher zusammensetzen aus der jährlichen Erdbewegung und aus der unbekannten Bewegung des Sonnensystems gegen den Weltäther. Die letztere ist jedenfalls der Größe und Richtung nach konstant und die erstere ändert sich im Laufe von 24 Stunden so wenig, daß wir über den einer Beobachtung zugänglichen Teil der hypothetischen Ätherdrift auf alle Fälle mit Sicherheit folgende Aussage machen können: Innerhalb eines Tages bleibt ihr Betrag nahezu konstant und ihre Richtung weist gegen eine bestimmte Stelle des Fixsternhimmels.

Das beim Michelsonversuch verwendete Interferometer schwimmt bekanntlich auf Quecksilber, so daß der Strahlengang während der Drehung des Apparates exakt horizontal bleibt. Die Verschiebung der Interferenzstreifen wird daher nur durch die Horizontalkomponente der Ätherdrift erzeugt. Es sei v der Betrag dieser Horizontalkomponente, c die Lichtgeschwindigkeit, D die Länge des Strahlenweges im Interferometer und λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes, dann erleiden die Interferenzstreifen eine Verschiebung um

$$\frac{2D}{\lambda}\,\frac{v^2}{c^2}$$

Bruchteile einer Streifenbreite, wenn man den Apparat aus einer Stellung, wo ein Interferometerarm mit der Richtung der Horizontalkomponente der Ätherdrift zusammenfällt, um 90° dreht. Da nun, wie erwähnt, die Ätherdrift während eines Tages nahezu konstant gegen eine Stelle des Fixsternhimmels gerichtet ist, so wird das Azimut und der Betrag seiner Horizontalkomponente im Laufe eines Tages periodische Änderungen erfahren, indem der Stundenwinkel der Ätherdrift von 0 bis 360° läuft. Dementsprechend wird sich auch das Azimut und der Betrag der maximalen Streifenverschiebung im Laufe eines Tages nahezu periodisch ändern.

Eine Einzelbeobachtung erfolgt beim Michelsonversuch in der Weise, daß der Apparat mit einer Umlaufsperiode, die zwischen 40 sec und einigen Minuten variiert, in gleichförmige Rotation versetzt wird. Ein mitwandernder Beobachter stellt mit einer Mikrometerschraube das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohrs immer auf eine bestimmte Interferenzfranse ein, während ein zweiter Beobachter die Stellung des Fadenkreuzes als Funktion des Azimuts des Apparates notiert. Trägt man die Azimute eines Interferometerarms als Abszissen und die Verschiebung

der Interferenzstreifen als Ordinaten auf, so erhält man Kurven nach Art der in Fig. 1 dargestellten. Wenn man den Versuch in gleichen Zeitintervallen durch 24 Stunden wiederholt, so erhält man Kurven, die allen Stundenwinkeln der Ätherdrift entsprechen. Das Gesamtbild dieser während 24 Stunden aufgenommenen Kurvenserien wird dann bloß noch vom Winkel abhängen, den die Richtung der Ätherdrift mit der Erdachse einschließt.

Es sollen im folgenden die theoretisch zu erwartenden Kurven für verschiedene Stundenwinkel und Poldistanzen der Ätherdrift berechnet werden. Wir denken uns den Nullmeridian in den Beobachtungsort gelegt, dessen geographische Breite b sei. Die Richtung der Ätherdrift sei durch seine Poldistanz ϑ und den Stundenwinkel φ gegeben. Wir führen außerdem noch ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, dessen Z-Achse die Richtung der Erdachse habe und dessen ZX-Ebene mit der Meridianebene des Beobachtungsortes zusammenfalle. Wir bezeichnen den Vektor der Ätherdrift mit $\mathfrak{V}$, ihren Betrag mit V, ihre Horizontalkomponente mit v, ferner den Einheitsvektor in der horizontalen Ostrichtung des Beobachtungsortes mit $\mathfrak{e}$ und den Einheitsvektor in der horizontalen Nordrichtung mit $\mathfrak{n}$. Dann ergibt sich folgende Komponentenzerlegung:

	X	Y	Z
$\mathfrak{V}$	$V \sin\vartheta \cos\varphi$	$V \sin\vartheta \sin\varphi$	$V \cos\vartheta$
$\mathfrak{e}$	0	1	0
$\mathfrak{n}$	$-\sin b$	0	$\cos b$

Es sei ferner das Azimut der Horizontalkomponente der Ätherdrift δ; ihre Projektion auf die West-Ostrichtung sei v_e; ihre Projektion auf die Süd-Nordrichtung v_n. Dann gilt:

$$\left.\begin{aligned} v_n &= (\mathfrak{V}\mathfrak{n}) = V(\cos\vartheta\cos b - \sin\vartheta\cos\varphi\sin b), \\ v_e &= (\mathfrak{V}\mathfrak{e}) = V\sin\varphi\sin\varphi. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

$$\left.\begin{aligned} v^2 &= V^2\{(\cos\vartheta\cos b - \sin\vartheta\cos\varphi\sin b)^2 + \sin^2\vartheta\sin^2\varphi\}, \\ \delta &= \pi + \operatorname{arctg} v_e/v_n. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Die mittels dieser Formeln für die geographische Breite des Mount Wilson, $b = 34^0$, berechneten Werte von v^2 und δ sind in Tabelle 1 als Funktion von ϑ und φ angegeben. Da es uns nur auf die Gestalt der Beobachtungskurven und nicht auf den Betrag der Streifenverschiebung ankommt, ist in der Tabelle $V = 1$ gesetzt worden, während in den nachfolgenden Kurven der Ordinatenmaßstab so gewählt wurde, daß eine möglichst gute Anpassung an die Amplituden der Millerschen Beobachtungskurven erzielt wird.

Fig. 1 zeigt in den ersten fünf Kolonnen die aus dieser Berechnung resultierende theoretische Kurvenschar für verschiedene Stundenwinkel und Poldistamzen der Ätherdrift. Jede einzelne Kurve stellt die Verschiebung der Interferenzstreifen als Funktion des Azimuts ψ eines Interferometerarmes dar. Die in einer Kolonne stehenden Kurven gehören zu einer bestimmten Neigung der Ätherdrift gegen die Erdachse und geben das theoretisch zu erwartende Gesamtbild einer Serie von zwölf Beobachtungen, die in zweistündigen Intervallen vorgenommen werden. In

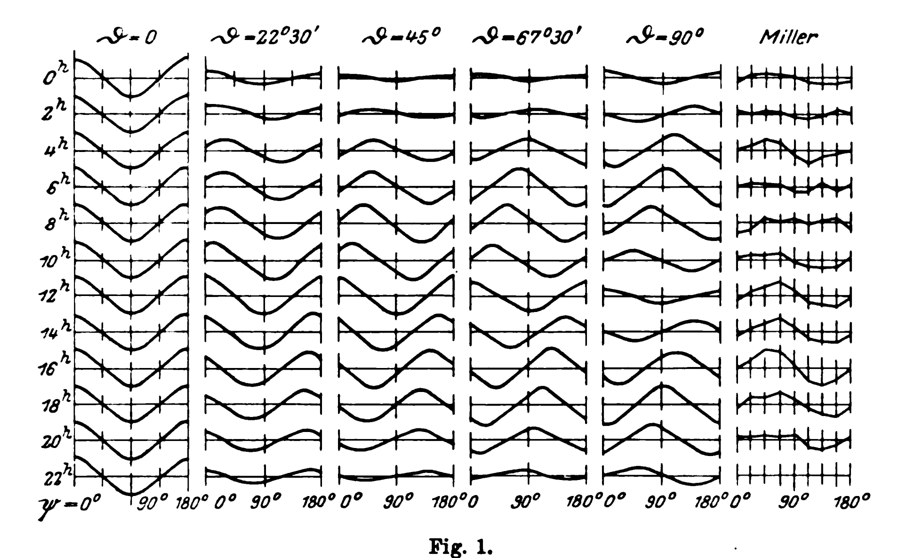


Fig. 1.

der letzten Kolonne sind dann die von Miller tatsächlich während eines Tages beobachteten Kurven in entsprechendem Maßstabe reproduziert.

Wenn die Beobachtungskurven einen reellen Effekt darstellen sollen, der von einer irgendwie orientierten Ätherdrift erzeugt wird, so müssen sie sich in ihrer Gesamtheit mit einer der gezeichneten theoretischen Kurvenkolonnen oder einer ihrer Zwischenformen zur Deckung bringen lassen. Hierbei dürfen, entsprechend der Willkür in der Wahl des Anfangsstundenwinkels, die einzelnen in einer Kolonne stehenden Kurven noch zyklisch vertauscht werden, und außerdem dürfen alle Kurven einer Kolonne gemeinsam um 90° in der Phase verschoben werden, da keiner der beiden Interferometerarme vor dem anderen ausgezeichnet ist. Schließlich wäre noch eine gewisse Toleranz wegen der Beobachtungsfehler zuzulassen. Eine genauere Analyse der Fig. 1 zeigt nun, daß dieser tole-

rierte Fehler bei einzelnen Kurven geradezu den vollen Betrag des beobachteten Effektes annehmen müßte, damit das Gesamtbild der an einem Tage gemachten Beobachtungen dem theoretisch zu erwartenden Bilde angepaßt werden kann. Es müssen nämlich jene Beobachtungskurven, die um gleich lange Zeiten vor und nach dem Durchgang der Ätherdrift durch den Meridian des Beobachtungsortes aufgenommen wurden, einander spiegelbildlich entsprechen, was bei den Millerschen Kurven durchaus nicht der Fall ist. Man könnte z. B. die bei $\varphi = 4^h$ gezeichnete Beobachtungskurve Millers bei einiger Toleranz mit der theoretischen Kurve $\vartheta = 45^0$, $\varphi = 4^h$ identifizieren. Dann müßten aber zwischen 14^h und 22^h Kurven auftreten, deren Maxima zwischen $\psi = 90$ und $\psi = 180^0$ liegen. Die von Miller zwischen 14^h und 22^h beobachteten Kurven unterscheiden sich aber von den entsprechenden berechneten fast um den doppelten Betrag des beobachteten Effektes. Für kleine Werte von ϑ wird allerdings der Unterschied zwischen den gleich lange vor bzw. nach dem Meridiandurchgang beobachteten Kurven schwächer. Für solche ϑ-Werte müßten aber die Kurvenamplituden für alle Stundenwinkel merklich gleich bleiben, und außerdem müßten dann die Maxima und Minima der Kurven nahezu bei der NS- bzw. EW-Stellung des Apparates ($\psi = 0$ bzw. $\psi = 90^0$) erreicht werden. Beides ist bei den tatsächlich beobachteten Kurven ganz und gar nicht der Fall.

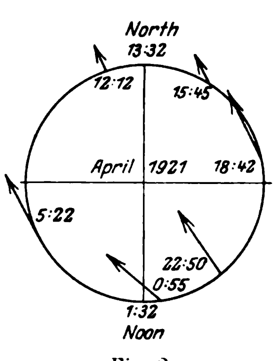


Fig. 2.

Man erkennt die Diskrepanz zwischen Theorie und Beobachtung auch recht deutlich aus der Betrachtung von Fig. 2, die der Abhandlung von Miller entnommen ist. Sie stellt die auf den Horizont des Beobachtungsortes projizierten Richtungen der vermeintlichen Ätherdrift zu verschiedenen Beobachtungsstunden dar. Es fällt auf, daß die Pfeile für alle Beobachtungsstunden nach NW gerichtet sind. Aus den Gleichungen (3) und (4) und aus den in Tabelle 1 angegebenen Werten für δ erkennt man aber sofort, daß die Horizontalkomponente einer beliebigen raumfixen Richtung während eines Tages symmetrische Ausschläge nach Osten und nach Westen machen muß.

Es sei betont, daß der Berechnung der theoretischen Kurven keine weitere Annahme zugrunde gelegt ist, als daß die beobachtbare Ätherdrift während eines Tages ihren Betrag und ihre Richtung gegen den Fix-

sternhimmel nur sehr wenig ändert. Der Umstand, daß sich die Millerschen Beobachtungskurven mit den theoretischen nicht in Einklang bringen lassen, ohne daß bei einzelnen davon ein Beobachtungsfehler angenommen werden muß, der zumindest die ganze Größe des beobachteten Effektes erreicht, rechtfertigt wohl die Annahme, daß der gefundene Effekt mit einem Einfluß der Erdbewegung auf die Lichtfortpflanzung nichts zu tun habe, sondern durch ungeklärte lokale Störungen verursacht sei. Es wäre von großem Interesse, den Versuch auch in Pasadena durchzuführen, um zu entscheiden, ob der Effekt in der Umgebung des Mount Wilson nicht auch in geringerer Seehöhe auftritt.

Tabelle 1.

$\vartheta =$	0°		22° 30′		45°		67° 30′		90°	
η	v^2	δ	v^2	δ	v^2	δ	v^2	δ	v^2	δ
0h	0,688	0°	0,304	0°	0,036	0°	0,040	180°	0,313	180°
2h	0,688	0°	0,374	18° 15′	0,184	55° 25′	0,229	105° 45′	0,484	134° 10′
4h	0,688	0°	0,544	26° 40′	0,526	58° 40′	0,644	85° 50′	0,827	107° 50′
6h	0,688	0°	0,739	26° 30′	0,843	50° 20′	0,955	70° 05′	1,000	90°
8h	0,688	0°	0,870	20° 50′	0,987	38° 0′	0,971	54° 25′	0,827	72° 10′
10h	0,688	0°	0,940	10° 25′	0,987	21° 10′	0,797	31° 10′	0,484	45° 50′
12h	0,688	0°	0,980	0°	0,982	0°	0,695	0°	0,313	0°
14h	0,688	0°	0,940	-10° 25′	0,987	-21° 10′	0,797	-31° 10′	0,484	-45° 50′
16h	0,688	0°	0,870	-20° 50′	0,987	-38° 0′	0,971	-54° 25′	0,827	-72° 10′
18h	0,688	0°	9,734	-26° 30′	0,843	-50° 20′	0,955	-70° 05′	1,000	90°
20h	0,688	0°	0,544	-26° 40′	0,526	-58° 40′	0,644	-85° 50′	0,827	-107° 50′
22h	0,688	0°	0,374	-18° 15′	0,184	-55° 25′	0,229	105° 45′	0,484	-134° 10′

Nachtrag bei der Korrektur. Herr F. Zerner hatte die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß nach der Stokes-Planckschen Theorie die Ätherströmung an der Erdoberfläche nur eine tangentielle Komponente habe. Sie wird daher (im Gegensatz zum Wortlaute der oben verwendeten Voraussetzung) ihre Richtung gegen den Fixsternhimmel während eines Tages nicht beibehalten, sondern vielmehr so ändern wie die Horizontalkomponente eines raumfixen Vektors. Da nun in die Berechnung der in Fig. 1 dargestellten Kurven gerade eben nur die Horizontalkomponente der als raumfix angenommenen Ätherdrift eingeht, wird durch diese Feststellung an den numerischen Angaben und an den Schlußfolgerungen vorliegender Arbeit nichts geändert.

Bemerkungen zur Röntgen-Spektroskopie des Compton-Effektes und der Clark-Duane-Pseudolinien.

Von **H. Seemann** in Freiburg i. Br.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1925.)

Die von B. Walter, A. P. Weber und H. Kulenkampff unternommenen Versuche zur Auffindung der Clark-Duaneschen Sekundärspektren konnten selbst außerhalb des Primärspektrums aus Intensitätsgründen nicht gelingen. Nur bei unmittelbarer Annäherung des Brennflecks an den Kristall und nur bei einer besonderen Blendenanordnung können die Sekundärspektren frei von der sonst zu erwartenden sehr starken Überlagerung durch nicht gespiegelte Fluoreszenzstrahlung vielleicht nachgewiesen werden. Auch bei der Spektroskopie der Comptonstrahlung müßte eine starke Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der verschobenen und unverschobenen Linie von den Abstandsverhältnissen der Anordnung vorhanden sein, wenn die Primärstrahlung in Mikrokristallen des Streuers regulär gespiegelt wird, wie bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme, während die Compton-Strahlung ihre Wellenzentren im Streukörper besäße. Resonanzreflektion an erregten Kristallgittern kann bei gewöhnlicher Anordnung nicht zustande kommen, weil der durch die reflektierende Kristallschicht selbst hervorgerufene Schwächungssprung im Spektrum den die Resonanzreflektion bedingenden Streusprung überlagert und ihn quantitativ weit überwiegt.

Kürzlich haben A. P. Weber[1]) und Kulenkampff[2]) spektrographische Messungen publiziert, die zur Prüfung der Realität der von Clark und Duane[3]) beobachteten Sekundärspektren herangezogen wurden. Beide bedienten sich dabei des Schneidenspektrographen, da bei diesem das Zustandekommen von scharfen Sekundärspektren möglich ist, wenn die Deutung Kossels[4]) zutrifft, daß die Sekundärspektren durch die im Kristall selbst erregte Eigenstrahlung der selektiv absorbierenden Atome hervorgerufen würden, so, als ob die Kristallatome Strahlenquellen und Beugungsmedien in einer Person wären. Kossel selbst schreibt: „Für diese Erscheinung ist keinerlei Kohärenz der Strahlung verschiedener Atome nötig — eine Einkristall-Antikathode, in der die Anregung der Eigenstrahlen durch Kathodenstrahlen geschieht, sollte dieselbe Erscheinung zeigen. Es fragt sich nur, wie stark sie hervortritt, denn sie ist von der unmittelbar nach vorn gehenden Strahlung überlagert ...“

[1]) A. P. Weber, ZS. f. Phys. **33**, 767—776, 1925.

[2]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **26**, 657—658, 1925.

[3]) Clark und Duane, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 90, 1922. Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 126—130, 1923, und **10**, 48—53, 1924.

[4]) W. Kossel, ZS. f. Phys., **23**, 278—285, 1924.

Die folgenden Überlegungen zeigen, daß dieses Bedenken Kossels wegen der Intensität mehr als gerechtfertigt ist. Es mußte bei der von Weber, Kulenkampff und auch von Clark und Duane selbst gewählten Anordnung aussichtslos erscheinen, dem Primärspektrum ein so kräftiges Sekundärspektrum zu überlagern, daß es wahrnehmbar wäre. Erst wenn man den Kristall wirklich zur Antikathode macht oder ihn so dicht an letztere heranbringt, daß der Abstand Brennfleck—Platte und Kristall—Platte fast gleich ist, kann man hoffen, die Sekundärspektren nachzuweisen, aber auch dann höchstens außerhalb des Primärspektrums.

Daß sie selbst dort noch eine Überlagerung durch diffuse Streustrahlung erfahren müssen, wird weiter unten ausgeführt.

In Fig. 1 möge B die Brennfleckfläche, K ein kugelförmig bearbeiteter Kristall und L die Spektrallinie sein, die K von dem monochromatisch strahlenden B auf einer Filmkugel Kr_2 um K herum entwirft. Die reflektierende Strukturfläche von K stehe also genau unter dem Glanzwinkel zum einfallenden Strahlenbündel r_1. K sei für die Strahlen gut durchlässig. Die Helligkeit J_2 der Spektrallinie L ist dann in erster Annäherung umgekehrt proportional zu $(r_1 + r_2)^2$, solange r_1 und r_2 groß gegen die Dimensionen von K und B sind. Streng genommen nimmt J_2 nicht in der zweiten Potenz, sondern in einer kleineren zwischen 1 und 2 ab, ähnlich wie bei einem von einer Zylinderlinse teilweise parallel gerichteten Strahlenbündel eines geraden Glühfadens parallel der Zylinderachse. Es kommt zu einer Art Kern- und Halbschattenbildung, bei der die Spektrallinie genau so breit wird wie K_1, aber proportional B und r_2 länger, wie Verfasser[1]) früher gezeigt hat. Von diesen Komplikationen kann hier abgesehen werden, zumal sie den zu beweisenden Effekt noch weiter vergrößern würden. Wir dürfen daher ohne Bedenken L als gespiegelte Zentralprojektion von K auf die Filmkugel auffassen mit dem Projektionszentrum in B.

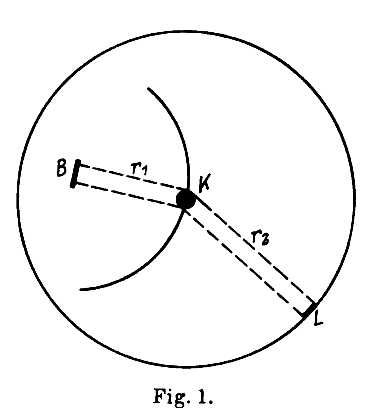


Fig. 1.

Die Frage lautet nun, wie nimmt im Vergleich mit obiger Intensitätsabnahme eine an den Atomen von K völlig diffus gleichmäßig nach

1) H. Seemann, Ann. d. Phys. **53**, 473—477, 1917.

allen Seiten gestreute Sekundärstrahlung irgend welcher Art bei Änderung von r_1 und r_2 ab. Der Begriff „völlig diffus“ ist dadurch noch besonders gekennzeichnet, daß die Wellenzentren dieser Strahlung in K liegen. Während es sich oben um Kugelwellen mit dem Zentrum auf B handelt, deren Krümmung kontinuierlich von B bis L abnimmt, treten im zweiten Falle zwei Zentren bei B und K auf. Die Flächenhelligkeit J_3 der Streustrahlung auf dem Kugelfilm ist daher umgekehrt proportional $r_1^2 \cdot r_2^2$, solange B und K klein gegen r_1 und r_2.

Das Verhältnis der Energiemengen, die bei den beiden hier in Frage kommenden Streuvorgängen in K vom primären Strahlenbündel BK abspalten werden und einerseits nach L und andererseits auf die ganze Filmkugel gelangen, nennen wir Q und nehmen an, daß die gesamte durch Interferenz gespiegelte Strahlung nach L gelangt. Bei monochromatischen Strahlen gibt es tatsächlich Stellungen von K, in denen nur eine Hauptebene unter einem Glanzwinkel gegen das einfallende Bündel geneigt ist. Dann ist das Verhältnis der Intensität J_2 der Spektrallinie L zur Intensität J_3 der diffusen Streustrahlung (Fluoreszenz-Compton-Strahlung usw.) auf der übrigen Filmkugel umgekehrt proportional dem Verhältnis der Fläche der Spektrallinie zur übrigen Kugelfläche, wenn wir von der Überlagerung beider Intensitäten bei L absehen, weil J_3 auf jeden Fall klein gegen J_2 ist.

Es sei k der Durchmesser von K und l der Durchmesser von L. Dann ist

$$\frac{J_3}{J_2} = \frac{Q \frac{l^2}{4}\pi}{4 r_2^2 \cdot \pi} = Q \frac{l^2}{16 r_2^2} \tag{1}$$

und

$$\frac{l}{k} = \frac{r_1 + r_2}{r_1}. \tag{2}$$

(2) in (1) eingesetzt:

$$\frac{J_3}{J_2} = Q \cdot \frac{k^2}{16} \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1^2 \, r_2^2} \tag{3}$$

oder

$$\frac{J_3}{J_2} = \frac{Q}{16}\left(\frac{k}{r_1} + \frac{k}{r_2}\right)^2. \tag{4}$$

Ein Beispiel:

$$r_1 = r_2 = 100 \text{ mm}, \quad k = 0{,}5 \text{ mm}, \quad Q = 1,$$

dann ist

$$J_3 = 0{,}000\,004 \,.\, J_2.$$

Selbst wenn man im Widerspruch mit den Messungen Comptons[1]) annimmt, daß die diffuse Fluoreszenstrahlung 16mal stärker sei als die regulär reflektierte, soweit letztere nach L gelangt, wäre J_3 immer noch drei Größenordnungen schwächer als J_2 und entzöge sich dem Nachweis, solange S nicht etwa zwei Größenordnungen überexponiert würde. In der Überlagerung auf L könnte sie indessen ebensowenig erkennbar werden.

Um letzteren Fall handelt es sich aber gerade bei Clark und Duane, Weber und Kulenkampff.

Erst wenn man r_1 sehr klein macht, z. B. gleich $5\,k$, ergäbe obiges Beispiel für $Q = 1$ angenähert

$$J_3 = 0{,}003\,J_2, \tag{5}$$

für $Q = 16$ würde

$$J_3 = 0{,}04\,J_2. \tag{6}$$

Bei weiterer Annäherung von B an K versagt die Gleichung (4) selbst für Überschlagsrechnung. J_3/J_2 wächst nicht unendlich, sondern strebt einem Grenzwert von der Größenordnung Q zu. Bei der Erfüllung der Gleichung (6) bestände also erst Hoffnung, etwas zu sehen zu bekommen, und zwar hauptsächlich, weil die obigen Annahmen völlig diffuser und gleichförmig verteilter Sekundärstrahlung (Fluoreszenzstrahlung) ja nicht zutreffen. Abgesehen von der durch Polarisation modifizierten Intensitätsverteilung der Fluoreszenzstrahlen um K herum wird ein Teil von ihr durch Interferenz geordnet und in bevorzugten Reflexionsrichtungen auf der Filmkugel konzentriert. Es entstehen Spektrallinien von der Breite k in Gestalt von vollständigen Kreisen auf der Filmkugel, die in ungeheuerer Zahl durch Reflexion an allen merklich reflektierenden Strukturflächen in allen möglichen Richtungen zustande kamen (vgl. l. c. des Verf. S. 467 und 481). Ihre Kreuzungsstellen müßten besonders hell erscheinen und einen wahren Sternhimmel erzeugen.

Leider ist aber zu erwarten, daß sie auf dem Kugelfilm von der nicht zur Interferenz gebrachten Sekundärstrahlung (Fluoreszenzstrahlung) stark überlagert ist, denn die im Kristall erzeugte Fluoreszenzstrahlung wird ebenso wie die durchgehende Primärstrahlung nur zu einem kleinen Teil gebeugt und zur Interferenz gebracht. Der nicht gestreute Anteil wird wahrscheinlich sogar stärker sein als bei der Primärstrahlung, da die Fluoreszenzstrahlung auf ihrem Wege zur Kristalloberfläche ja

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. 18, 96, 1921.

nicht mehr selektiv absorbiert wird. Das gleiche gilt für die im Kristall entstehende Comptonstrahlung, die ebenfalls nur zu einem kleinen Bruchteil im Kristall wiederum gebeugt und zur Interferenz gebracht werden kann.

Die im Kristall entstehende und nicht mit den Primärwellen interferierende (nicht primär gespiegelte) Strahlung tritt unvermeidlich auch in jedem Spektrographen auf und verschleiert das Spektrum, insbesondere wenn die Kristallatome durch die Primärstrahlung angeregt werden. Daß dies, wie die Erfahrung lehrt, nur in verschwindend geringem Maße eintritt, beweist die Richtigkeit der obigen Überschlagsrechnung. Es sind bis heute noch keine Messungen bekannt geworden, bei denen r_1 so klein war wie für Gleichung (4) angenommen, obwohl dies möglich ist (vgl. am Schluß). Die Verkleinerung muß aber immer stärker in Erscheinung treten, je näher man mit der primären Strahlenquelle an den Kristall herankommt. Nähert man sie so weit, daß die Sekundärspektren nachweisbar werden, so muß die Fluoreszenz- und Comptonstrahlung schon vorher auf den primären Spektren als Verschleierung in Erscheinung getreten sein.

Es kann jedoch eine Anordnung getroffen werden, die die unabgelenkte und nicht absorbierte Fluoreszenzstrahlung des Kristalls so abblendet, daß sie einen Teil der von ihr selbst abgespalteten Sekundärspektren nicht überlagert. In Fig. 2 ist K der Kristall, der vor dem Spektrographenspalt S (Fenstermethode von Friedrich und Seemann[1]) und Siegbahn[2]) sitzt. Die Strahlenquelle A ist durch die Blende B_1 und B_2 so verdeckt, daß nur in den links vom Spalt S liegenden Teil von K primäre Strahlen gelangen können. Die dort erzeugte Fluoreszenzstrahlung kann nur schräg nach rechts durch den Spalt fallen; nach links nur der Teil von ihr, der in der rechten Hälfte von K reflektiert wird. Es entsteht also voraussichtlich auf der Platte P rechts von O ein allgemeiner Schleier, links von O eine große Zahl von Spektrallinien in Gestalt von sich überkreuzenden Hyperbelbogenscharen. Jede Linie läuft über die ganze Platte und ist genau so breit, wie der Spalt S von ihr aus gesehen erscheint, wenn S als kreisförmiges Diaphragma ausgebildet wird.

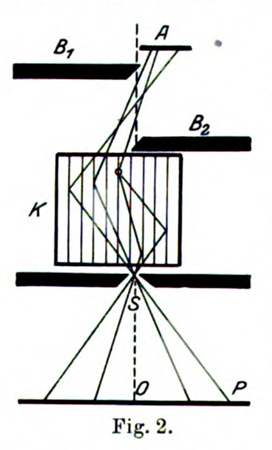


Fig. 2.

[1]) W. Friedrich und H. Seemann, Phys. ZS. **20**, 55—58, 1919.
[2]) M. Siegbahn und E. Jönsson, ebenda **20**, 251—256, 1919.

Man kann sich ein Bild von diesem Linienwirrwarr machen, wenn man sich die vom Verfasser publizierten[1] „vollständigen Spektraldiagramme" noch weiter dadurch vervollständigt, daß man die kurzen Spektrallinien der vielen Einzelspektren bogenförmig bis an den Plattenrand verlängert denkt. Da die dortigen zahlreichen Nebenspektren nur von einer kristallographischen Zone stammen, wird das Bild sogar noch viel komplizierter, weil im vorliegenden Falle andere Zonen ebenso günstig vor der ganz diffusen Strahlung getroffen werden.

Auch das Primärspektrum wird bei der skizzierten Anordnung erscheinen, jedoch nur rechts von O.

Als Versuchskristalle wären solche geeignet, die in einer größeren Zahl leichter Atome ein mittelschweres enthalten, das mit mittelharten Strahlen zur Fluoreszenz angeregt würde.

Es mag der Vollständigkeit halber erwähnt werden, daß Verfasser in den Jahren 1916 bis 1917 gleichfalls nach derartigen selektiven Reflexionserscheinungen gesucht hat, insbesondere nach der Resonanzreflexion, die kürzlich Mie[2]) gefunden zu haben glaubte. Es wurde hierfür ein Kalium-Lithium-Platin-Cyanür-Kristall mit Strahlen einer Platinantikathode bestrahlt in der Hoffnung, die Pt-*L*-Linien heller auf dem kontinuierlichen Spektrum erscheinen zu sehen als auf einem Spektrogramm von Glimmer oder Zucker, die nahezu dieselbe Gitterkonstante haben.

Die Aufnahmen sind dann zur Demonstration der „Vermeidung der Verbreiterung von Röntgenspektrallinien infolge der Tiefe der wirksamen Schicht" verwendet worden und dort in großem Maßstabe sehr klar reproduziert. Eine nachweisbar größere Schwärzung auf dem $KLiPt(CN)_4$-Spektrum im Vergleich zum kontinuierlichen Hintergrund war auch auf den Originalen nicht festzustellen. Verfasser schrieb darüber[3]): „Über die stark verschiedene Helligkeit der Ag-Bande, die bei Glimmer in erster, dritter und fünfter Ordnung, bei Zucker in erster und dritter (die erste liegt nicht mehr auf dem Photogramm) bei $LiKPt(CN)_4$ nur in erster Ordnung erschienen ist, gegenüber der etwa gleichen Helligkeit der *L*-Linien, ferner auch über das Helligkeitsverhältnis der *L*-Linie zu den anderen bei den verschiedenen Kristallen läßt sich noch nichts bestimmtes aussagen."

Die Unterschiede, die auf den drei Aufnahmen vorhanden sind, können vielerlei andere Gründe haben, insbesondere die nicht völlig gleichwertige

[1]) H. Seemann, Phys. ZS. **20**, 169—175, 1919.
[2]) G. Mie, ZS. f. Phys. **18**, 105—108, 1923.
[3]) H. Seemann, Phys. ZS. **18**, 242—249, 1917.

Schwärzung entweder der Linien oder des Bremsspektrums, sei es durch nicht gleichwertige Exposition oder ungleiche Entwicklung oder beides. Ferner müßte auch der Kristallbau der drei Kristalle in der Weise gleichartig sein, daß nur das anzuregende Atom in dem Vergleichskristall durch ein anderes ersetzt ist.

Was man nach heutigen Vorstellungen erwarten könnte, dafür gibt der sehr schöne Interferenzversuch von Mark und Szilard[1]) Anhaltspunkte. Hier wird ein zweiatomiges Kristallgitter (Rb Br) einmal mit einer Strahlung bestrahlt, die an beiden Atomen gleich stark gestreut (gebeugt) wird. Als Reflexionsfläche wird die Oktaederfläche benutzt, weil in ihr abwechselnd Rb-Ebene und Br-Ebene in gleichen Abständen parallel laufen. Die für die Größe des Glanzwinkels maßgebende Gitterkonstante ist dann der Abstand d der beiden parallel stehenden Gitterebenen voneinander. Der Kristall wirkt der obigen Strahlung gegenüber so, als ob er einatomig wäre.

Bestrahlt man aber mit einer Strahlung, die von einem der beiden Gitter selektiv absorbiert und daher auch anders gestreut wird, so findet keine merkliche gegenseitige Interferenz der von beiden Gittern ausgehenden abgebeugten Strahlungen statt, weil alle Interferenzerscheinungen erst auftreten können, wenn die Amplituden beider Wellen sehr nahe gleich sind. Wohl aber interferieren beide Gitter jedes für sich allein und erzeugen Spektren, die sich geometrisch genau decken, da die Gitterkonstanten beider Teilgitter $2d$ betragen. Dieses in eins verschmolzene Doppelspektrum unterscheidet sich von ersterem Spektrum nach Maßgabe der verdoppelten Gitterkonstante dadurch, daß die Oktavenbreite halb so groß ist wie dort. Es erscheinen in der Mitte zwischen sämtlichen Ordnungen des obigen Spektrums und auch zwischen der ersten Ordnung und dem Nullpunkt neue Ordnungen des Spektrums, so daß die obige erste Ordnung hier zur zweiten Ordnung wird.

Es ist mit diesem Experiment bewiesen, daß bei selektiver Absorption in Kristallen quantitativ andere Beugungsbedingungen eintreten. Ob die Beugung aber stärker oder schwächer wird, darüber kann der Versuch an sich nichts aussagen. Er gelingt ebensogut, wenn die Beugung durch den verstärkten Absorptionsverlust der erregenden Welle absolut genommen schwächer würde, als an einem nicht erregten Atom.

Quantitativ besser zu verwerten sind die sehr starken Absorptionssprünge im kontinuierlichen Spektrum von selektiv absorbierenden

[1]) H. Mark und L. Szilard, ZS. f. Phys. **33**, 688—691, 1925.

Kristallen, die besonders in den schönen Photometerkurven Webers, l. c., von Rubidiumalaun auffallen (Rb-Absorptionskante in dritter Ordnung). Man muß sich darüber klar sein, daß es sich bei Mark und Szilard ausschließlich um die Verstimmung der Interferenzbedingung schon durch kleine Veränderung der Streuungskraft des einen der beiden verschiedenen Atomgitter handelt. Bei den Absorptionsbandkanten Walters und Webers spielt jedoch die Verstimmung des Gleichgewichts zwischen Beugungskraft und Schwächungskraft die entscheidende Rolle. Die Fluoreszenzstrahlung selbst greift in diese primäre Interferenzerscheinungen wegen ihrer Nichtkohärenz selbstverständlich in beiden Fällen nicht ein.

Zum Verständnis des Zustandekommens der Absorptionsbandkanten behandeln wir zunächst den Fall, daß eine Wellenlänge an zwei verschieden schweren, jedoch nicht angeregten Kristallen reflektiert wird, und nehmen willkürlich an, daß die Streuung quantitativ proportional der Gesamtschwächung sei. Dann ist die Summe der Energiemengen aller auf dem Absorptionsweg der einfallenden Welle abgebeugten und zur Interferenz gebrachten Einzelwellen der Atome für alle Atomarten gleich groß. Bei stark absorbierten Atomen ist lediglich der Absorptionsweg kürzer als bei leichten, dafür ist die Beugung auf diesem kurzen Wege aber um so kräftiger. Mit anderen Worten, der gesamte Energieverlust der einfallenden Strahlung durch Streuung verteilt sich bei schweren Atomen auf eine kleinere Anzahl hintereinander liegender Atome, als bei leichten (vgl. Fig. 3).

Genau dasselbe gilt für den ganz gleichartigen Schwächungsverlust, den die reflektierte Welle erfährt. Bei schweren Atomen ist er stärker, dafür aber auch der Schwächungsweg bis zum Austritt aus der Oberfläche im Mittel kürzer und umgekehrt. Alle Verschiedenheiten heben sich also wieder heraus dadurch, daß eine gegebene Strahlung bei zwei Kristallen gleicher Bauart aber (ganz oder teilweise) ungleicher Atomart im leichteren ganz von selbst in tieferen Schichten das nachholt, was in den oberen Schichten nur teilweise gelang. Die reflektierte Welle dieser tiefer eingedrungenen Strahlung ist bis zum Austritt aus dem Kristall genau denselben Störungen unterworfen wie die nicht aus so großer Tiefe herauskommende in dem schweren Kristall.

Die Tatsache, daß Kalkspat harte Strahlen nach sehr zahlreichen Versuchen des Verfassers (an 100) etwa viermal schwächer als Steinsalz bei fast gleicher Gitterkonstante und nicht allzu verschiedenen Intensitätsverteilungen der Ordnungen des Spektrums reflektiert, bewiese nicht viel gegen obige Annahme, da die Nebenspektren an anderen Flächen des

Kalkspates, die ja in großer Zahl bei jeder Spektralaufnahme mit erscheinen, relativ sehr viel kräftiger sind als bei Steinsalz. Die Verteilung der gesamten Strahlung in die verschiedenen Interferenzrichtungen rund um den Kristall ist völlig anders als bei Steinsalz.

Steinsalz und Sylvin ließen sich besser vergleichen, obwohl z. B. die Oktaederflächen nicht gleichartig reflektieren. Soviel dem Verfasser bekannt, sind die kleinen zu erwartenden Unterschiede der Reflexionskraft noch nicht messend verfolgt worden.

Bei dem Auftreten von Absorptionssprüngen im Spektrum selektiv absorbierender Kristalle haben wir statt einer Wellenlänge zwei gleich starke mehr oder weniger eng benachbarte zu beiden Seiten der Absorptionsbandkante des Kristallatoms in ihrer Wirkung auf das Kristallgitter dieses Atoms zu prüfen. Das von der einen Wellenlänge zur Fluoreszenz angeregte Atom wird von der anderen nicht angeregt. Der Schwächungsmechanismus des angeregten Atoms ist um einen neuen Faktor bereichert worden. Fig. 3 zeigt die Verhältnisse für symmetrischen Ein- und Ausfall der Wellen. Die Strahlen 1 und 2 fast gleicher Frequenz und gleicher Intensität fallen unter fast gleichen Glanzwinkeln ein. Der härtere Fluoreszenz erregende Strahl 1 verliert durch Verluste aller Art einschließlich Fluoreszenzerregung schon bei C so viel von seiner Intensität, daß die in der Schichttiefe C reflektierten Strahlen durch den weiteren qualitativ und quantitativ ganz gleichen Verlustweg CB bei B bis fast zur Unmerklichkeit geschwächt sind. Der Strahl 2 erleidet den gleichen Intensitätsverlust mangels Fluoreszenzerregung erst bei C'. Wäre für jeden der beiden Strahlen die an jedem Atom abgebeugte Strahlung proportional der Gesamtschwächung durch die übrigen Energieverluste, so wanderte gleich viel reflektierte Energie von $\overline{AC}$ bzw. $\overline{AC'}$ aus durch die beiden Dreiecke ACB bzw. $AC'B'$ uud würde dort bis zum Austritt aus der Oberfläche um denselben Betrag geschwächt, eine Bandkante im erzeugten Spektrum könnte nicht entstehen.

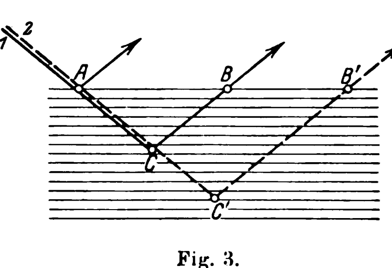


Fig. 3.

Daß der Sprung in großer Stärke erscheint, beweist, daß die Streuung sich nicht annähernd proportional der durch Fluoreszenz erhöhten Schwächung ändert. Die relative Höhe des Absorptionssprunges erlaubt die Berechnung der Abweichung von der Proportionalität. Leider fehlt auf den

Weberschen Photometerkurven der Ordinatenmaßstab. Die Mitwirkung der nicht erregten Kristallatome an der Erzeugung des Spektrums muß den Schwärzungssprung in komplizierter Weise erniedrigen. Einatomige Kristalle wären daher vorzuziehen.

Man sieht also, daß der durch Mark und Szilard bewiesene Streusprung in den gewöhnlichen Spektren von erregten Kristallen immer überlagert ist von dem Absorptionssprung, da die reflektierten Wellen nach ihrem Zustandekommen unvermeidlich absorbierende und streuende Schichten des Kristalls durchdringen müssen. Vielleicht ist es möglich, eine Anordnung zu treffen, bei der man nur diejenigen reflektierten Wellen auffängt, die von der obersten Kristallschicht der Fig. 3 ausgehen. Dort steht die Streuung verschieden absorbierbarer Strahlen noch im Verhältnis der Massenstreuungskoeffizienten. Wäre der Streusprung für sich allein im normalen Spektrum nachweisbar, so stellte er die Resonanzreflexion dar.

Wir kommen jetzt nochmals zurück auf die obigen Intensitätsfragen bei der Prüfung der Clark-Duaneschen Sekundärspektren. Man muß sich bei allen derartigen Überlegungen immer zuerst Rechenschaft geben über die Lage der Wellenzentren und scharf unterscheiden zwischen Primär- und Sekundärwellen. Die durch Beugung der primären Wellen im Kristall erzeugten Wellenflächen besitzen immer annähernd den Krümmungsradius der einfallenden primären Wellenfläche. Ein gutes Kriterium für die Natur der Streuung ist die Schärfe der Interferenzringe der Streusubstanz bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme. Scharfe Linien und Flächen beweisen Mikrokristalle, verschwommene Ringe nichtkristallinen Charakter. Man muß die Streustrahlung aller kristallinischen Substanzen daher vom optischen Standpunkt aus zur Primärstrahlung rechnen. Erst wenn die Mikrokristalle so klein werden, daß sie als Individuen völlig diffus streuen, ist ihre Strahlung eine Sekundärstrahlung im eigentlichen Sinne.

Ob es Übergänge zwischen diesen beiden Schwingungsformen gibt, ist eine Frage, die sich, wofern nicht Mischungen vorhanden sind, quantitativ durch Intensitätsmessungen in verschiedenen Abständen entscheiden läßt bei Berücksichtigung von Formel (4). Sie hat aber wahrscheinlich schon eine Rolle gespielt bei der Untersuchung des Compton-Effekts. Werden hier relativ grobkristallinische Streuer benutzt, so ist die Streuung im Streukörper zweifelsohne eine Spiegelung, genau wie bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme, jedoch bei der Größe des Streukörpers derart, daß völlig unscharfe Spektrallinien auf den Spektrographenspalt geworfen werden. Das Wellenzentrum der spektral unveränderten Welle liegt in

der Antikathode bzw. deren Spiegelbild. War der Streuer wirklich amorph, so liegt es im Streuer selbst.

Wenn die Comptonstrahlung zur echten Sekundärstrahlung im obigen Sinne zu rechnen ist, so muß das Intensitätsverhältnis der unveränderten und der verschobenen Spektrallinie in hohem Maße von obigen Abstandsverhältnissen abhängen, wenn die erstere im Streuer gespiegelt ist, dagegen unabhängig hiervon sein, wenn der Streuer beide Strahlungen im obigen Sinne völlig diffus streut.

Zur Anwendung der obigen Rechnung ist in der Fig. 1 der Streukörper an die Stelle von K zu setzen und der Kristall nebst Spalt zwischen K und L. Die Abstandsverhältnisse der beiden letzteren zwischen K und L ändern an der Intensitätsverteilung der beiden Linien nichts, sondern nur an der auflösenden Kraft des Spektrogaphen.

Da in den bisher bekannt gewordenen experimentellen Anordnungen die Comptonlinien teils schwächer teils stärker ausfielen als die Primärlinien, obwohl die Annäherung des Streukörpers an die Antikathode noch nicht sehr groß war, so ist anzunehmen, daß die Comptonlinie bei obigen Voraussetzungen in vielfach höherer Intensität gewonnen werden kann als die Primärlinie, wenn man die Röntgenröhren von Seitz[1]) benutzt, bei der die Antikathode einen Teil der freiliegenden metallenen Außenwand der Röhre bildet. Hier könnte der Streukörper unmittelbar auf der Rückseite des Antikathodenbleches, das gleichzeitig als Homogenfilter wirkt, angebracht werden. Die Schärfe der Richtungsorientierung läßt sich wohl genügend sicherstellen, wenn man den Streukörper und das freiliegende Antikathodenblech entsprechend schmal macht und mit dem Spalt des an die Röhre anzubauenden Spektrographen nicht allzu nahe an den Streukörper herangeht. Der Kristall kann so dicht am Streukörper liegen, wie es möglich ist, wenn er nur nicht von Primärstrahlen oder Wandstrahlen getroffen wird.

---

[1]) W. Seitz, ZS. f. Phys. **10**, 830, 1909, und Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 505, 1909. Diese Röhre wird in der Literatur, besonders in den Spezialbüchern der Röntgenspektroskopie nicht erwähnt, ebenso wie die Metallröntgenröhre des Verfassers (H. Seemann, Ann. d. Phys. **53**, 484, 1917) die drei Jahre später in fast unveränderter Form von Hadding (ZS. f. Phys. **3**, 369—371, 1920) publiziert wurde. Der Unterschied besteht nur darin, daß die Röhre des Verfassers keinerlei Isolationsmaterial zwischen Kathode und Anodenglocke enthält, während Hadding den Porzellanisolator weit hineinragen läßt, auf dem daher bei hohen Spannungen Gleitfunken entstehen müssen.

Die Polarisierung von Röntgenstrahlen durch Reflexion an Kristallen.

Von **H. Mark** und **L. Szilard** in Berlin-Dahlem.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1925.)

Es wird in einigen Fällen gezeigt, daß das an einem Kristall unter 90° nach der Braggschen Beziehung reflektierte Röntgenlicht praktisch vollständig polarisiert ist und daß bei Belichtung eines Kristalls mit linear polarisiertem Röntgenlicht keine Reflexion eintritt, falls die Richtung des reflektierten Strahles in die Schwingungsrichtung des polarisierten einfallenden Strahles fällt. Es lassen sich so Kristalle als Polarisatoren und Analysatoren für Röntgenstrahlen verwenden. Dabei erfolgt gleichzeitig eine spektrale Auflösung, so daß die Polarisationsverhältnisse des Fluoreszenzlichtes und des abgebeugten Lichtes getrennt zutage treten. Es zeigte sich so bei der Verwendung von Eisen als Streustrahler, daß die Fluoreszenzstrahlung im Gegensatz zum abgebeugten Licht auch unter einem Winkel von 90° zum primären Strahl unpolarisiert ist. Die Polarisationsverhältnisse beim abgebeugten Licht lagen auch bei den untersuchten schweren Elementen so, als ob die Zerstreuung durch isotrop gebundene Elektronen erfolgen würde.

Die grundlegenden Versuche über die Polarisationserscheinungen an Röntgenstrahlen sind im Jahre 1905 von Barkla durchgeführt worden[1]). Er zerstreute ein Bündel von Röntgenstrahlen an einem Kohleblock und fand, daß die unter 90° zum Primärstrahl abgehenden sekundären — gestreuten — Strahlen sich insofern bemerkenswert verhalten, als die durch sie an einem zweiten Kohlestück ausgelösten Tertiärstrahlen sich bezüglich ihrer Intensität ungleichförmig um den Sekundärstrahl herum verteilen. Seine Beobachtung deutete er durch die Annahme, daß die unter 90° vom ersten Streustrahler ausgehenden gestreuten Strahlen vollständig polarisiert sind und daß dieses polarisierte Licht bei der Zerstreuung durch den zweiten Kohleblock in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors keine und senkrecht hierzu die maximale Intensität ergibt. Das Ergebnis seiner Versuche läßt sich zusammenfassen in die Aussage: Bei der diffusen Zerstreuung von Röntgenstrahlen durch Kohle und andere leichte Elemente verlaufen die Erscheinungen so, als ob die Zerstreuung durch isotrop gebundene Elektronen nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik erfolgte.

Es schien uns nun der Mühe wert, die Laueschen Kristallreflexionen mit Bezug auf die Polarisation zu untersuchen. Da die Reflexion am Kristall als eine Beugungserscheinung aufgefaßt werden muß, hat man

[1]) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von Ch. G. Barkla, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **5**, 246, 1908.

*



auf Grund der Barklaschen Versuche mit diffus zerstreutem Lichte zu erwarten, daß das an einer Kristallfläche nach der Braggschen Beziehung unter dem Glanzwinkel reflektierte Röntgenlicht vollständig polarisiert ist, falls der reflektierte Strahl senkrecht zum Primärstrahl steht. Ebenso war zu erwarten, daß ein Kristall oder Kristallpulver linear polarisierte Röntgenstrahlen überhaupt nicht reflektiert, wenn der reflektierte Strahl in die Richtung des elektrischen Vektors des polarisierten Primärstrahles fallen würde.

Um zu sehen, ob dies tatsächlich zutrifft, wurde ein Versuch angestellt, welcher durch Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Die monochromatische K-Strahlung einer Kupferantikathode wird an einem Steinsalzkristall (Polarisator P) so reflektiert, daß der Ablenkungswinkel nahezu 90° beträgt. Der reflektierte Strahl S fällt dann auf ein Kristallpulver A und erzeugt Debye-Scherrerkegel. Uns interessieren nun jene Kegel, deren Erzeugende ungefähr einen Winkel von 90° mit dem Primärstrahl einschließen. Wenn nämlich die am Polarisator reflektierte Strahlung vollständig polarisiert ist, dann schwingt der elektrische Vektor des auf A treffenden Strahles S parallel der Richtung $\mathfrak{E}$, und die vom analysierenden Kristallpulver A unter 90° ausgehenden Debye-Scherrerkegel dürfen in der Richtung $\mathfrak{E}$ keine Intensität enthalten; senkrecht hierzu müssen sie hingegen die Maximalintensität besitzen.

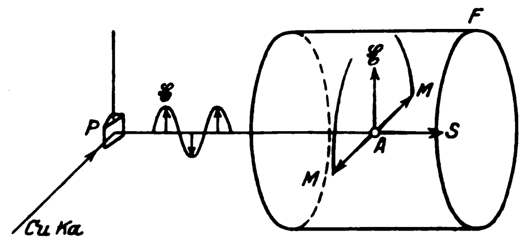


Fig. 1.
Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Legt man um das Kristallpulver einen zylindrischen Film F, dessen Achse mit dem Strahl S zusammenfällt, so wird dieser durch die Debye-Scherrerkegel in Kreisen geschnitten, welche nach dem Ausbreiten des Zylinders in gerade Linien übergehen. Die Schwärzung entlang dieser geraden Linien wird nun keineswegs gleichförmig sein, wie dies bei einem Debye-Scherrerkreis der Fall wäre, welcher in der gebräuchlichen Weise mit unpolarisiertem Licht erzeugt ist; sie wird vielmehr einen charakteristischen Verlauf zeigen.

Die Fig. 2 zeigt ein in dieser Weise aufgenommenes Bild. Statt an einem Kristallpulver wurde an einer Aluminiumfolie als Analysator reflektiert, welche um die Strahlachse gedreht wurde, um eine eventuell vorhandene Abweichung von der regellosen Verteilung der Kriställchen

auszugleichen. Die beiden geraden Linien sind durch Aufrollen des Films aus den Debye-Scherrerkreisen hervorgegangen, welche den Reflexionen an zwei verschiedenen Netzebenen entsprechen [(222) und (311)]; man sieht deutlich die zu erwartenden Maxima und Minima der Schwärzung.

Bei der Fig. 2 verschwindet im Minimum die Schwärzung nicht vollkommen, was wohl damit zusammenhängt, daß die beiden Reflexionen an den betreffenden Stellen nicht genau unter 90° erfolgten. Bei der als

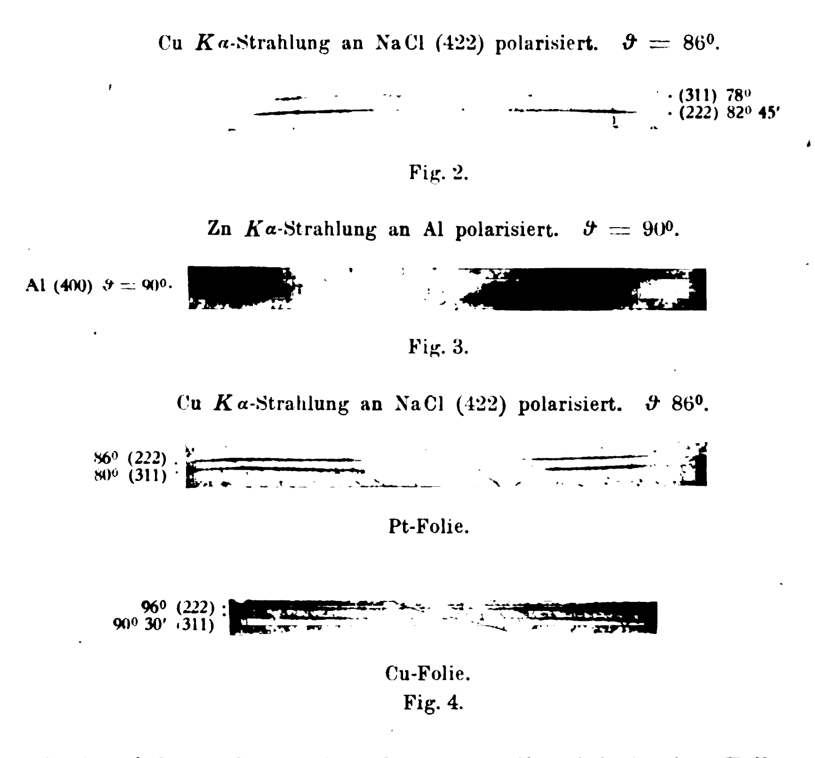


Fig. 2.

Fig. 3.

Pt-Folie.

Cu-Folie.
Fig. 4.

Fig. 3 wiedergegebenen Aufnahme war dies jedoch der Fall; eine Schwärzung ist hier in der Tat im Minimum nicht bemerkbar.

In Fig. 4 sind zwei Aufnahmen wiedergegeben, welche mit polarisierter Kupfer-K-Strahlung an Kupfer- und Platinfolien als Analysator erhalten wurden. Man sieht auch hier einen Schwärzungsverlauf, welcher einer praktisch vollständigen Polarisation entspricht.

Auch bei den schwereren Elementen erfolgt also offenbar die Beugung so, als ob sie klassisch durch isotrop gebundene Elektronen bewirkt würde. Barkla fand bei seinen Versuchen an schwereren Elementen allerdings einen scheinbar geringeren Polarisationsgrad. Man muß aber

bedenken, daß bei Polarisationsversuchen mit diffus zerstreuten Röntgenstrahlen die Fluoreszenzstrahlung sich dem abgebeugten Lichte überlagert und so einen zu geringen Polarisationsgrad vortäuschen kann. Dies war auch die Deutung, die Barkla seinen Beobachtungen bei schwereren Elementen gab.

Während die bisherigen Untersuchungen stets mit diffus zerstreuten Strahlen vorgenommen wurden, ergibt sich bei der Verwendung eines Kristallpulvers oder eines Einkristalls als Analysator der Vorteil, daß dann zugleich eine spektrale Auflösung erfolgt und daß man daher unterscheiden kann, wie die Polarisationsverhältnisse bei den verschiedenen Wellenlängen liegen, welche im einfallenden Röntgenlicht vorhanden sind.



Fig. 5.

Cu K-Strahlung wurde an Eisen unter 84° gestreut (211) und der Sekundärstrahl an Gips (060) spektroskopiert. Hierbei wird die Fluoreszenzstrahlung Fe $K\alpha$ unter einem Winkel von 101° reflektiert; sie ist unpolarisiert; die gestreute Cu $K\alpha$-Strahlung wird unter 75° 40′ reflektiert und zeigt normalen Polarisationseffekt.

So erkennt man an Hand von Fig. 5 im Falle des Eisens, daß die unter 90° abgebeugte Strahlung fast vollständig polarisiert ist, während die Fluoreszenzstrahlung unter 90° nicht merklich polarisiert ist. Die Aufnahme erfolgte so, daß die Strahlung einer Kupferantikathode an einem Eisenblock — Polarisator — zerstreut wurde und ein senkrecht zum Primärstrahl ausgehendes Bündel auf einen gedrehten Kristall — Analysator — traf, welcher die Rolle des bei den früheren Versuchen verwendeten Kristallpulvers spielte. Bei der Verwendung eines Einkristalls statt eines Kristallpulvers als Analysator steht eine geringere Mannigfaltigkeit von Kristallagen zur Verfügung, und es muß daher das auf den Analysator fallende Bündel einen bestimmten Öffnungswinkel haben, wenn die in ihm vorhandenen verschiedenen Wellenlängen zur Reflexion kommen sollen. Im Falle unseres Versuchs enthält das Bündel hauptsächlich die abgebeugte Kupfer-K-Strahlung und die Fluoreszenzstrahlung des Eisens, welche von der Kupfer-K-Strahlung stark angeregt wird. Der Glanzwinkel der Kupfer-K-Strahlung lag ungefähr in demselben Betrag unter 90°, um welchen der Glanzwinkel für die Eisenstrahlung 90° überschritt, so daß die Intensitätsverteilung entlang der beiden Interferenzkreise bei gleichem Polarisationsgrad für beide Strahlungen dieselbe sein müßte. Wie die Aufnahme zeigt, erscheint jedoch der Eisenkreis als praktisch unpolarisiert, während der Kupferkreis deut-

lich den Polarisationseffekt zeigt, so daß man aus der Aufnahme auf das Fehlen der Polarisation bei der Fluoreszenzstrahlung schließen und die diesbezüglichen Angaben von Barkla bestätigen kann.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaften danken wir bestens für die gewährte Unterstützung, und insbesondere möchten wir nicht verfehlen, Herrn Dr. Stuchtey für seine stets bereitwillige Hilfeleistung zu danken.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie und Institut für theoretische Physik an der Universität Berlin.

Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen.

Von **E. Gaviola** in Berlin.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1925.)

Es wird eine Abänderung der Abraham-Lemoine'schen Versuchsanordnung beschrieben, bei der das elektrische Feld in der Kerrzelle durch ungedämpfte Schwingungen erzeugt wird, und die sowohl zu einer Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit als auch zu phosphoroskopischen Messungen geeignet ist. Die Wirkungsweise dieser Anordnung wird diskutiert. Mit ihrer Hilfe wird die Nachleuchtdauer flüssiger fluoreszierender Farbstofflösungen untersucht.

Abraham und Lemoine[1]) verwendeten als erste eine sehr empfindliche Methode zur Untersuchung der Trägheit des elektro-optischen Kerreffekts. Sie bestand darin, daß eine Kerrzelle Z, aus einem in Schwefelkohlenstoff eingetauchten Kondensator bestehend, zwischen zwei gekreutzte Nicols gelegt wurde, so daß die Richtung der elektrischen Feldlinien Winkel von 45° mit den Polarisationsebenen der Nicols bildete (Fig. 1).

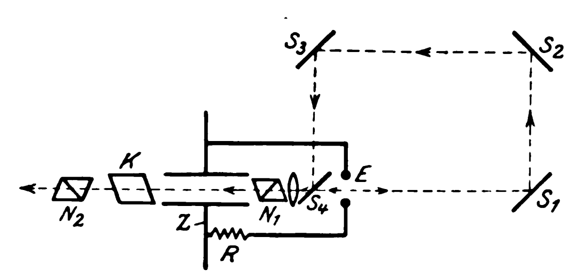


Fig. 1. Anordnung von Abraham und Lemoine.

Die Kondensatorplatten waren mit den Polen eines Hochspannungstransformators verbunden und entluden sich durch eine Funkenstrecke E und einen Widerstand R, der die Entladung aperiodisch machte. Die Funkenstrecke E wurde gleichzeitig als Lichtquelle benutzt. Dieses Licht konnte entweder direkt durch die Zelle hindurchgeschickt werden oder auf dem Umwege über die Spiegel S_1, S_2, S_3 und S_4. Die beim Durchgehen des Lichtes durch die Zelle entstandene Phasenverschiebung der beiden Lichtkomponenten (∥ und ⊥ zum Felde) wurde mittels eines Kalkspates K und durch Drehen des Nicols N_2 gemessen. Es zeigte

[1]) C. R. **129**, 206, 1899.

sich, daß diese Phasenverschiebung kleiner wurde, wenn der Weg, den das Licht vor dem Erreichen der Zelle zurücklegte, vergrößert wurde. Bei Abraham und Lemoine genügte schon eine Vergrößerung des Lichtweges von 20 auf 100 cm, um die Phasenverschiebung auf die Hälfte zu bringen.

Gottling[1]) benutzte dieselbe Anordnung zum Messen von Fluoreszenzabklingungszeiten. Dazu erregte er mit dem Lichte des Funkens E ein Fluoreszenzleuchten und ließ das Fluoreszenzlicht durch die Zelle hindurchgehen. Ein Vergleich zwischen den mit diesem und mit dem Lichte des Funkens E selbst gemessenen Phasenverschiebungen zeigte, daß bei gleichen zurückgelegten Lichtwegen die mit Fluoreszenzlicht gemessenen Werte kleiner waren. Gottling deutete in Anlehnung an frühere Beobachtungen von Wood, diese Ergebnisse dahin, daß der Fluoreszenzprozeß so verläuft, daß nach der Absorption des Lichtes eine gewisse Zeit vergeht (Dunkelzeit), bis die Reemission anfängt. Er gab für diese Verzögerungszeit für Rhodamin $\tau = 2{,}11 \pm 0{,}14 \cdot 10^{-8}$ sec. Seine experimentellen Ergebnisse kann man aber ebenso gut deuten, wenn man annimmt, daß die Reemission sofort einsetzt und allmählich, z. B. in Form einer abnehmenden Exponentialfunktion, abklingt. Die gemessenen Zeiten wären dann mittlere Abklingungszeiten. Diese beiden Annahmen experimentell zu unterscheiden, erlaubt die von Gottling benutzte Anordnung nicht. Das wird aber möglich, wenn man nicht aperiodische Entladungen, sondern ungedämpfte elektrische Schwingungen zum Steuern der Zelle verwendet. Der Verzicht auf die Funkenstrecke als Lichtquelle wird dadurch kompensiert, daß man das Licht eines Kohlenbogens zweimal durch die Zelle hindurchgehen läßt. Beim ersten Durchgang dient die Zelle als Lichtunterbrecher und beim zweiten wird die Phasenverschiebung gemessen.

Diese Anordnung ist gleichzeitig eine neue Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit. Fizeau benutzte die schnelle intermittierende Unterbrechung eines Lichtbündels mit einem Zahnrad in bekannter Weise zum Messen der Lichtgeschwindigkeit. Man kann mit Vorteil den Zahnradunterbrecher durch eine Kerrzelle, die sich zwischen gekreuzten Nicols befindet, ersetzen, wenn man in der Zelle die Feldstärke ungedämpft schwingen läßt. Fig. 2 zeigt eine solche Anordnung. Beträgt die Frequenz der elektrischen Schwingungen n, so wird das vom Kohlenbogen B herkommende Licht $2\,n$ mal in der Sekunde unterbrochen. Die

---

[1]) Phys. Rev. **22**, 566, 1923.

durch das System N, Z, N_2 hindurchgelassene Lichtintensität als Funktion der Zeit, wenn die Feldstärke streng sinusförmig schwingt, ist dann durch die Formel

$$d^2 = \sin^2\left[p \sin^2\left(2\pi\frac{t}{T}\right)\right] \tag{1}$$

wiedergegeben, wo die Primärintensität gleich 1 gesetzt, der Parameter

$$P = \pi l B \mathfrak{E}_0^2 \tag{1'}$$

ist, und ferner l die Länge der Zelle, B die Kerrkonstante der Flüssigkeit und $\mathfrak{E}_0$ die Amplitude der elektrischen Schwingungen

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \sin\left(2\pi\frac{t}{T}\right) \tag{2}$$

bedeuten. Die Kurve $d^2(t)$ in Fig. 3 zeigt die Form einer solchen

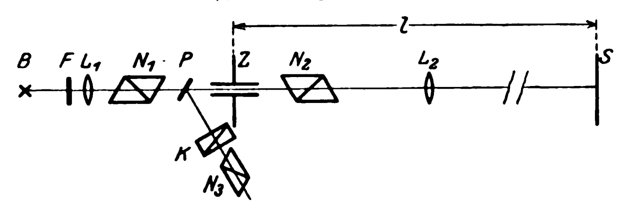


Fig. 2. Anordnung zur Messung der Lichtgeschwindigkeit.

Funktion, für $P = 58^0$ berechnet. Der gewählte Wert von P ist willkürlich. Wenn die Wellenlänge der elektrischen Schwingungen 60 m beträgt, gehen in der Sekunde 10^7 solche Lichtberge durch die Zelle hindurch. Werden diese Lichtberge vom Spiegel S zurückreflektiert und in das System Nicol N_2, Zelle, Nicol N_1, hineingeschickt, so wird die nunmehr durchgelassene Lichtintensität f^2 durch Formel

$$f^2 = \sin^2\left[p \sin^2\left(2\pi\frac{t}{T}\right)\right] . \sin^2\left[p \sin^2\left(2\pi\frac{t}{T} + \gamma\right]\right) = d^2(t) . d^2(t+\gamma) \tag{3}$$

wiedergegeben. f^2 ist also gleich dem Produkt zweier Kurven d^2, die in der Phase um γ gegeneinander verschoben sind. Diese Phasenverschiebung wird dadurch verursacht, daß in der Zeit, in der das Licht den Weg $2l$ (l = Entfernung des Spiegels von Z) zurücklegt, die Phase der Schwingung in der Zelle um γ größer geworden ist. Die im Laufe einer Periode hindurchgelassene Lichtmenge

$$F^2 = \int_0^\pi f^2\,dt = \int_0^\pi d^2(t) . d^2(t+\gamma)\,dt \tag{4}$$

ist dann eine periodische Funktion von γ. Für $\gamma = 0, \pi, 2\pi, \ldots$ wird F^2 ein Maximum, für $\gamma = \frac{\pi}{2}, 3\frac{\pi}{2}, \cdots$ ein Minimum. Dem ersten Falle

entspricht es beim Fizeausches Zahnrad, wenn das Licht durch denselben Zwischenraum, durch den nächsten usw. zurück hindurchgelassen wird, dem zweiten Falle, wenn das Licht vom nächsten, übernächsten usw. Zahn abgehalten wird. Fig. 3 zeigt für $\gamma = 0$ und für $\gamma = \frac{\pi}{2}$ die Produktkurven f^2. F'^2 wird durch die von dieser eingeschlossene Fläche wiedergegeben. Um F'^2 experimentell zu bestimmen, stellt man hinter der Zelle eine Glasplatte P auf, deren Normale in der Polarisationsebene von N_1 liegt, und läßt das an dieser Platte reflektierte Licht durch ein Kalkspat K und ein Nicol N_3 hindurchgehen. Die Winkel δ', um die man den Nicol N_3 von der gekreuzten Stellung her drehen muß, damit die beiden von K erzeugten, nebeneinanderliegenden Bilder gleich hell erscheinen, sind ein Maß für F'^2. Es ist nämlich

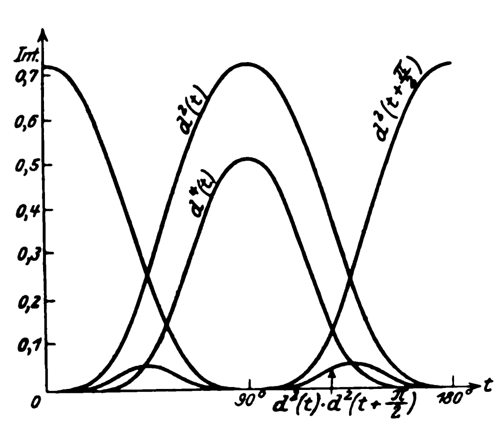


Fig. 3. Intensität des Lichtes nach einmaligem bzw. zweimaligem Durchgang durch die Kerrzelle.

$$\operatorname{tg}^2 \delta' = \beta^2 \frac{F'^2}{D^2 - F'^2}, \tag{5}$$

wo $D^2 = \int\limits_0^\pi d^2\,dt$ und β ein Faktor ist, der von den verschiedenen Reflexionskoeffizienten der Platte P für die beiden Polarisationsazimute herkommt. Man kann β leicht experimentell bestimmen und durch die Umrechnung

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\beta} \operatorname{tg} \delta' \tag{6}$$

eliminieren.

Fig. 4 zeigt oben δ als Funktion der Entfernung l des Spiegels S, d. h. der Phasenverschiebung γ. Sie ist durch graphische Berechnung von δ für 12 Werte von γ gewonnen. Die unten liegenden Punkte sind gemessene Werte. Man sieht, daß die Punkte sich zu einer Kurve vereinigen lassen, die etwas unterhalb der berechneten verläuft. Diese unvollkommene Übereinstimmung rührt wahrscheinlich daher, daß der Verlauf

der Feldstärke in der Zelle nicht streng sinusförmig nach Formel (2) war, wie zur Berechnung der oberen Kurve vorausgesetzt wurde. Eine Aufzeichnung des Feldverlaufs war nicht möglich, weil bei der benutzten Frequenz (10^7 sec) die Oszillographen nicht mehr zu folgen vermögen. Die gemessene Kurve der Fig. 4 erlaubt eine optische Bestimmung der Wellenlänge der elektrischen Schwingungen. Diese kann man andererseits mittels Lecherscher Drähte messen. Der Vergleich beider Bestimmungen erlaubt eine experimentelle Prüfung der Aussage der Maxwellschen Theorie, wonach die Länge der stehenden Wellen längs parallelen Drähten gleich der Wellenlänge im Dielektrikum ist. Dieser Vergleich wurde durchgeführt. Nach Fig. 4 beträgt die Entfernung des ersten Maximums 15,50 m, nach der Messung an den Lecherschen Drähten ist $\lambda = 16{,}00$ m. Der Unterschied von etwa 3 Proz. liegt innerhalb der bei dem Vergleich der beiden Beobachtungsreihen zu berücksichtigenden Fehlergrenzen, doch wäre die Methode auch für eine Präzessionsmessung anwendbar. In dieser Richtung liegende Verbesserungen sind in Vorbereitung.

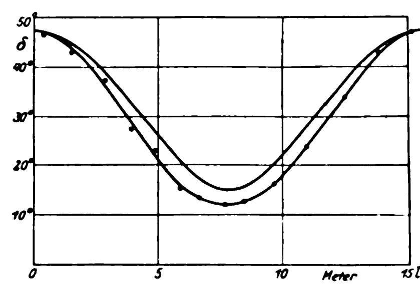


Fig. 4. Phasenverschiebend δ als Funktion der Entfernung l von der Kerrzelle bis zum Spiegel (berechnet bzw. beobachtet).

Zur Messung der Lichtgeschwindigkeit müßte man noch die Frequenz der elektrischen Schwingungen direkt bestimmen. Das könnte in der Weise geschehen, daß man einen Teil des durch die Zelle hindurchgehenden Lichtes d^2 auf einen Punkt der Peripherie eines mit einer photographischen Schicht versehenen, schnell rotierenden Rades konzentriert. Die Anzahl der auf den Umfang des Rades fallenden Schwärzungen mal der Umdrehungszahl würde die Frequenz der Unterbrechungen bestimmen. Diese letzte Bestimmung ist von mir nicht durchgeführt worden, weil das außerhalb des Rahmens dieser Arbeit lag.

Zur Erzeugung der ungedämpften elektrischen Schwingungen wurde die von Holborn angegebene Schaltung benutzt. Die Kerrzelle lag als Kondensator des Gitterkreises. Die benutzten Röhren waren Telefunken RS 13 a. Die Anodenspannung betrug $\sim$ 1600 Volt. Wenn man nun die Lichtgeschwindigkeit als bekannt voraussetzt, kann man die beschriebene Anordnung zur Messung kurzer Fluoreszenzabklingungszeiten benutzen. Dazu stellt man den Spiegel S etwa 2,80 m von der Zelle

entfernt[1]) und dicht vor ihm auf einen klappbaren Reiter eine Linse L_8 und einen Trog T, in dem sich eine Farbstofflösung befindet (Fig. 5). Die Linse L_8 konzentriert das ankommende Licht auf einen Punkt der fluoreszierenden Lösung. Das von den Wänden des Troges reflektierte Licht wird durch geeignete Schrägstellung des Troges nach oben geworfen.

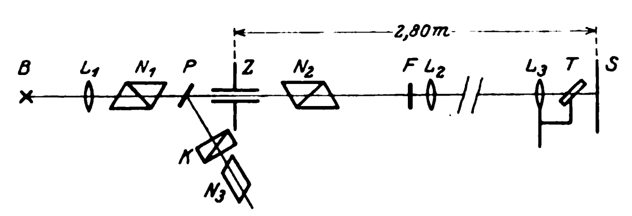


Fig 5. Anordnung zur Messung der Fluoreszenzdauer.

Vom Fluoreszenzlicht wird ein Teil von der Linse L_8 aufgefangen und zur Zelle Z hingeschickt. Man kann so einmal die Drehung δ' des Nicols N_3 mit Fluoreszenzlicht bestimmen und dann L_8 und T aus dem Strahlengang entfernen und unter Einschaltung eines passenden Lichtfilters dasselbe mit dem am Spiegel S reflektierten Lichte vornehmen. Wie zu erwarten, waren die mit Fluoreszenzlicht gemessenen Drehwinkel kleiner als die

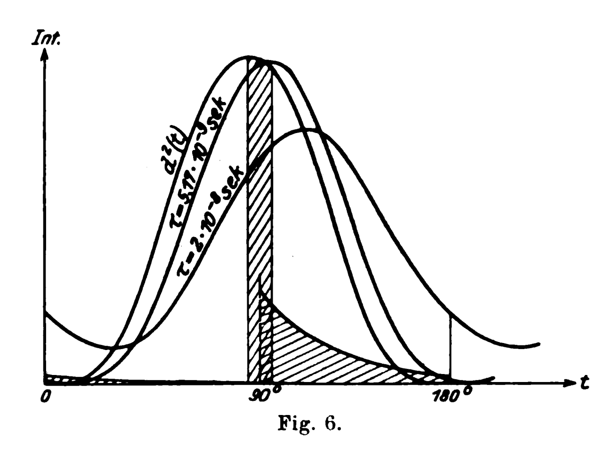


Fig. 6.

anderen. Das ist leicht zu verstehen: Betrachten wir den zur Lösung ankommenden Lichtberg $d^2(t)$. Zur Zeit t^* wird im Zeitintervall dt eine Lichtmenge $d^2(t^*) \,.\, dt$ absorbiert (Fig. 6). Wir nehmen nun zunächst an,

[1]) Diese Entfernung entspricht bei der gegebenen Frequenz dem Optimum der Empfindlichkeit, bei der eine kleine Änderung des Lichtweges die größte Variation im zur Beobachtung gelangenden Effekt hervorruft.



daß diese Lichtmenge allmählich, z. B. in Form einer abnehmenden Exponentialfunktion,

$$E = c\, e^{-\frac{t-t^*}{\tau}} \therefore t > t^* \left(c = \frac{d^2(t^*)\, d\, t}{\tau}\right) \tag{7}$$

reemitiert wird.

Der „Schwerpunkt" (Zeitmittelpunkt) dieser Lichtmenge wird dann um τ verschoben (verspätet) erscheinen. Da dasselbe für jedes Element der Kurve $d^2(t)$ geschieht, wird der Schwerpunkt des ganzen Lichtberges um τ verschoben werden. Parallel damit wird eine Deformierung der Kurve $d^2(t)$ eintreten. Die Reemissionskurve $K(t)$ wird nämlich durch den Ausdruck

$$K(t^*) = \int_{-\infty}^{t^*} \frac{d^2(t)}{\tau} e^{-\frac{t^*-t}{\tau}} \, . \, d\, t \tag{8}$$

gegeben.

Fig. 6 zeigt die für $\tau = 5{,}17 \, . \, 10^{-9}$ sec und für $\tau = 2{,}10^{-8}$ sec graphisch berechneten deformierten Kurven. Man sieht, daß für $\tau = 5{,}17 \, . \, 10^{-9}$ die Kurve kaum deformiert wird. Die Absorption und allmähliche Reemission wirkt in erster Näherung so wie eine reine Verschiebung (Verspätung) des Leuchtens um τ. Für so kleine Abklingungszeiten ist es also bei der benutzten Periode der elektrischen Schwingungen nicht möglich zu unterscheiden, ob es sich um eine reine Verschiebung, oder um eine allmähliche Reemission handelt. Anders ist es für $\tau = 2 \, . \, 10^{-8}$ sec (die von Gottling für Rhodamin angegebene Nachleuchtzeit). Hier ist die Deformierung der Kurve beträchtlich und dadurch die scheinbare Verschiebung des Leuchtens kleiner als τ. Wenn man graphisch die mit der deformierten Kurve in diesem Falle zu erwartende Drehung δ berechnet (für eine Entfernung des Troges $l = 2{,}80$ m), erhält man

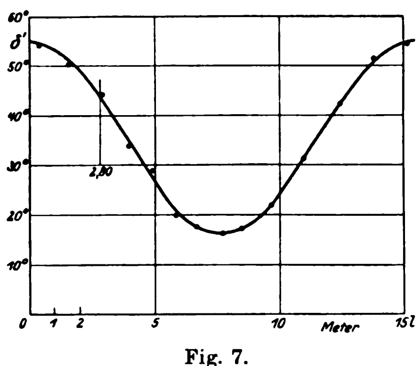


Fig. 7.

$$\delta = 28{,}7^0.$$

Wenn es sich nun um eine reine Verschiebung von der Größe τ handeln würde, wie Gottling es annimmt, würde man (Fig. 4)

$$\delta = 21{,}0^0$$

erhalten. Hier ist also eine experimentelle Entscheidung möglich. Meine Messungen konnten jedoch die Entscheidung nicht geben, weil die von mir gefundenen Abklingungszeiten τ beträchtlich kleiner als die von Gottling angegebenen Zahlen sind. Da sie sogar kleiner als $5 \cdot 10^{-9}$ sec sind, kann man sie so berechnen, als ob es sich um eine reine zeitliche Verschiebung des Leuchtens handeln würde. Man kann also an Hand der empirischen Kurve der Fig. 7 zu der gefundenen Differenz der mit Fluoreszenzlicht und Spiegel gemessenen Drehwinkel die entsprechende Verschiebung $\Delta l = {}^1/_2 \tau . c$ ablesen.

Folgende Tabelle gibt die von mir für Rhodamin B und Uranin in Wasser- und Glycerinlösungen unter verschiedenen Bedingungen gefundenen Abklingungszeiten.

	Zeit	Bemerkungen	Nr.		Zeit	Bemerkungen	Nr.
	10^{-9} sec				10^{-9} sec		
Rhodamin B in Glycerin	3,5	Mittlere Konzentration	1	Uranin in Glycerin	1,8	Große Konzentr.	14
	4,1	„ „	2		1,3	„ „	15
	4,4	„ „	3		2,1	$^1/_{100}$ „	16
	4,3	„ „	4		1,9	$^1/_{10000}$ „	17
	4,5	20 bis 30 mal verdünnt	5		1,5	$^1/_{10000}$ „	18
	4,6	20 „ 30 „ „	6				
	4,0	Zimmertemperatur	7	Uranin in Glycerin, Neue Lösung	4,2	—	19
	4,2	∼ 120° Temp.	8		2,4	—	20
	4,7	—	9		2,7	—	21
Rh B in Wasser	3,6	—	10	Ur in Wasser	2,2	—	22
	2,4	—	11		2,5	—	23
	2,6	—	12		2,6	—	24
	2,5	—	13		2,2	—	25

Man sieht, daß eine Veränderung der Konzentration oder der Temperatur keinen großen Einfluß auf τ zu haben scheint. Dagegen sind die für Rh B in Wasser gemessenen Zeiten deutlich kleiner als die für dieselbe Substanz in Glycerin. Der Unterschied zwischen den von Gottling und vom Verfasser für Rhodamin gefundenen Zeiten ist viel größer, als die von beiden angegebenen Fehlergrenzen.

Damit die mit Fluoreszenzlicht und die mit Spiegel gemessenen Drehwinkel vergleichbar werden, muß man, wegen der starken Farbenabhängigkeit der Konstante, im zweiten Falle ein der Farbe der fluoreszierenden Lösung entsprechendes Farbfilter einschalten. Da Gottling in seiner Arbeit die Verwendung von Farbfiltern nicht erwähnt, liegt es nahe, anzunehmen, daß er keinen Gebrauch davon gemacht hat. Die durch diese Vernachlässigung verursachten Fehler können größer als der zu messende Wert sein. Sie beeinflussen die Ergebnisse in dem Sinne, daß viel zu große Abklingungszeiten vorgetäuscht werden.

Sollte jedoch die Differenz der von beiden Verfasser gefundenen Zeiten trotzdem reell sein, so könnte die Ursache dafür nur darin liegen, daß Gottling die Fluoreszenz direkt mit einem Entladungsfunken, also vornehmlich mit ultraviolettem Lichte erregt hat, meine Apparatur dagegen für solches undurchlässig war. Es ist möglich, daß die atomaren Vorgänge in beiden Fällen verschieden wären. W. L. Lewschin[1]) hat nämlich gefunden, daß der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichts von Rhodaminlösungen, die mit linear polarisiertem Lichte bestrahlt wurden, von der Farbe der erregenden Strahlung stark abhängig ist. Lewschin selber[2]) hat dies dahin gedeutet, daß die mittlere Abklingungszeit von der Farbe des anregenden Lichtes abhängig sein soll.

Um diese Frage zu klären, wird versucht, meine Apparatur ultraviolettdurchlässig zu machen.

Prof. Peter Pringsheim bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für dauernde und bereitwilligste Unterstützung zu besonderem Danke verpflichtet. Herrn Prof. Kiebitz möchte ich für manchen Ratschlag betreffend die elektrische Anordnung, und der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für die Gewährung der Mittel zur Anschaffung eines Teiles der nötigen Instrumente, auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Berlin, Physikalisches Institut der Univ., November 1925.

---

[1]) ZS. f. Phys. **26**, 274, 1924.
[2]) Ebenda **32**, 314, 1925.

Die physikalische Natur der Sonnenkorona. III[1]).

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1925.)

Es wird das „Atomgewicht" des Elektronengases revidiert, wobei sich als wahrscheinlichster Wert 1/1832,34 ergibt. Es wird die Helligkeitsverteilung in einer adiabaten Korona aus reinem Elektronengas und in einer gleich ausgedehnten (polytropen) Korona aus einem elektrisch neutralen Gemisch von Elektronen und Protonen berechnet. Im ersteren Falle stimmt die berechnete Helligkeitsverteilung recht gut mit der beobachteten überein; im letzteren Falle ist sie mit der Beobachtung völlig unvereinbar. Der Strahlungsdruck auf ein Gemisch von Elektronen und Protonen ist relativ gering; es ist unmöglich anzunehmen, daß in diesem Falle durch den Strahlungsdruck ein merklicher Teil der Gravitation aufgewogen sein könnte. E. Milnes Ansicht, daß in der Korona der Strahlungsdruck eine ähnliche Rolle spielt wie (nach seiner Theorie) in der Chromosphäre, ist vielleicht richtig für die Träger des Linienspektrums der Korona, keinesfalls aber für die Träger des kontinuierlichen Spektrums, welches in der Korona die Hauptrolle spielt. Es werden die Beobachtungen der Korona vom 24. Januar 1925 erwähnt. Dabei finden Pettit und Nicholson, daß die Korona an kurzwelliger Strahlung relativ reicher ist als die Photosphäre; H. T. Stetson und W. W. Coblentz kommen zum entgegengesetzten Resultat. Legt man beiden Beobachtungen das gleiche „Gewicht" bei, so kommt man zu dem Schluß, daß die Energieverteilung in dem Koronaspektrum mit derjenigen in dem Photosphärenspektrum annähernd übereinstimmt. Dadurch würden H. Ludendorffs Beobachtungen vom 10. September 1923 bestätigt sein.

Revision des „Atomgewichts" des Elektronengases.

§ 39. Nach L. Flamm ist das „Atomgewicht" des Elektronengases gleich 1/1832,8[2]) (dasjenige des Sauerstoffs gleich 16 gerechnet), und dieser Wert ist auch in die neueste Auflage der „Physik.-chem. Tabellen" von Landolt-Börnstein aufgenommen worden[3]).

Flamm ging aus von den Gleichungen

$$N_1 = N_\infty \Big/ \left(1 + \frac{m}{m_1}\right) \quad \text{und} \quad N_2 = N_\infty \Big/ \left(1 + \frac{m}{m_2}\right),$$

wo N_1 die Rydbergsche Konstante für Wasserstoff bedeutet, N_2 diejenige für Helium, N_∞ diejenige für ein imaginäres Atom von unendlich großer Masse; m ist die Masse eines Elektrons, m_1 diejenige eines Wasserstoffkerns (Protons) und m_2 diejenige eines Heliumkerns. Somit ist die Masse eines Wasserstoffatoms gleich $m_1 + m$, und diejenige eines Heliumatoms $m_2 + 2\,m$.

---

1) Der I. Teil in der ZS. f. Phys. **33**, 273—301, 1925; der II. Teil ebenda **34**, 453—473, 1925.

2) Phys. ZS. **18**, 518, 1917.

3) 5. Aufl., S. 800, Berlin 1923.

Für die Rydbergschen Konstanten hat Flamm die von Paschen gefundenen Werte akzeptiert: $N_1 = 109677{,}691$ und $N_2 = 109722{,}144$. Für das Atomgewicht des Wasserstoffs nahm er den Mittelwert der Messungen von Morley und von Noyes an: 1,0077. Für das Atomgewicht des Heliums akzeptierte er den von W. Heuse gefundenen Wert 4,002.

Der von Heuse gefundene Wert kann aber heute nicht mehr als der „beste" betrachtet werden. In den „Physik.-chem. Tabellen" (S. 5) werden neuere Zahlen angeführt: 4,0008, 3,998 und 4,00. Ich glaube, daß, wenn man das Atomgewicht des Heliums gleich der konventionellen Zahl 4,00 setzt, man der Wahrheit näher sein wird als dann, wenn man den Wert von Heuse akzeptiert.

Was das Atomgewicht des Wasserstoffs anbetrifft, so ist letzteres ganz vor kurzem von E. Moles revidiert worden, welcher 1,00777 gefunden hat[1], also etwas mehr als Flamm angenommen hatte.

§ 40. Ich beschloß nun, Flamms Berechnungen zu wiederholen, wobei ich für das Atomgewicht des Heliums 4,00 setzte und für dasjenige des Wasserstoffs (nach E. Moles) 1,00777. Die Berechnungen führte ich aber auf etwas andere Weise aus als Flamm.

Wenn man aus den im vorigen Paragraphen erwähnten Gleichungen R_∞ eliminiert, so erhält man

$$N_1\left(1+\frac{m}{m_1}\right) = N_2\left(1+\frac{m}{m_2}\right). \tag{1}$$

Da die Massen den Atomgewichten proportional sind, so kann man in $\frac{m}{m_1}$ und $\frac{m}{m_2}$ unter m, m_1 und m_2 die Atomgewichte verstehen. Die Auflösung der Gleichung (1) ergibt dann für das „Atomgewicht" des Elektronengases

$$m = \frac{N_2 - N_1}{\frac{N_1}{m_1} - \frac{N_2}{m_2}}. \tag{2}$$

Wir wollen m durch ein sehr rasch konvergierendes sukzessives Verfahren berechnen.

Als erste Annäherung setzen wir in der rechten Seite von (2) das „Atomgewicht" eines Kerns gleich dem „Atomgewicht" des ganzen Atoms, also $m_1 = 1{,}00777$ und $m_2 = 4{,}00$. Das ergibt $\log m = \bar{4}{,}7372686$ und $m = 0{,}0005460955$.

[1]) ZS. f. phys. Chem. **115**, 89, 1925.



In zweiter Annäherung setzen wir $m_1 = 1{,}007\,77 - m = 1{,}007\,77 - 0{,}000\,546\,10 = 1{,}007\,223\,90$ und $m_2 = 4{,}00 - 2\,m = 4{,}00 - 0{,}001\,092\,19 = 3{,}998\,907\,81$; jetzt erhalten wir $\log m = \overline{4},736\,993\,7$. Die dritte Annäherung ergibt $\log m = \overline{4},736\,994\,0$. Weitere Annäherungen werden bei Anwendung von siebenstelligen Logarithmen dies Resultat unverändert lassen.

Somit wollen wir bei allen unseren Berechnungen

$$\log m = \overline{4},736\,994\,0 \tag{3}$$

setzen. Das entsprechende „Atomgewicht" des Elektronengases ist beinahe genau gleich

$$m = \frac{1}{1832{,}34}. \tag{4}$$

Daraus folgt, daß ein Wasserstoffatom $1{,}007\,77 : \left(\frac{1}{1832{,}34}\right) =$ etwa $1846{,}58$ mal, und ein Proton $\left(1{,}007\,77 - \frac{1}{1832{,}34}\right) : \left(\frac{1}{1832{,}34}\right) =$ etwa $1845{,}58$ mal schwerer ist als ein Elektron.

Berechnete und beobachtete Helligkeitsverteilung in der Korona.

§ 41. Im zweiten Teile unserer Untersuchung haben wir gesehen, daß die Korona wahrscheinlich nach einer Adiabate gebaut ist, und daß dann auf Grund der Ausdehnung der Korona ihr effektives Molekulargewicht sich als sehr nahe dem „Atomgewicht" des Elektronengases erweist [1]).

Wir wollen jetzt untersuchen, ob die Helligkeitsverteilung in einer adiabaten Elektronengaskorona mit der Beobachtung genügend übereinstimmt.

§ 42. Wir haben gesehen, daß

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= \frac{k-1}{k} \cdot \frac{G\,M\,m}{R}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \text{ und} \\ r_1 &= \frac{97143\,r_0}{95963} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

ist [2]). Setzen wir nach (3) $\log m = \overline{4},736\,994\,0$ und nach unseren früheren Annahmen $k = {}^5/_3$, $G = 6{,}667 \,.\, 10^{-8}$, $R = 8{,}313 \,.\, 10^7$, $\log M = 33{,}299\,512\,9$, $\log r_0 = 10{,}842\,034\,5$ und $\log T_1 = \log\left(T_0/\sqrt[4]{\alpha}\right)$

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 465 und 472, 1925.
[2]) Ebenda, S. 466 f.

$= 3{,}665\,059\,6$ [was etwa 4624° abs. entspricht][1]), so erhalten wir aus den obigen Gleichungen

$$r_2 = 15{,}003\,372\, r_0. \tag{6}$$

Somit ist die Entfernung der äußeren Koronagrenze vom Sonnenzentrum gleich etwa 15 Photosphärenradien.

§ 43. In der ersten Gleichung von (5) bedeutet T_1 die Temperatur in der Entfernung r_1 vom Sonnenzentrum, d. h. an der Basis der Korona. Bezeichnen wir durch T_x die Temperatur in der Entfernung x vom Sonnenzentrum, so können wir auf dieselbe Weise die Gleichung

$$T_x = \frac{k-1}{k} \cdot \frac{G\,M\,m}{R} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r_2}\right) \tag{7}$$

ableiten. Aus (7) und aus der ersten Gleichung von (5) erhalten wir

$$\frac{T_x}{T_1} = \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r_2}\right) : \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right). \tag{8}$$

Wenn wir durch ϱ_1 und ϱ_x die Dichten an der Basis der Korona und in der Entfernung x vom Sonnenzentrum bezeichnen, so haben wir im Falle einer Adiabate bekanntlich

$$\frac{\varrho_x}{\varrho_1} = \left(\frac{T_x}{T_1}\right)^{\frac{1}{k-1}}. \tag{9}$$

Aus (8) und (9) ergibt sich

$$\varrho_x = \varrho_1 \left[\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r_2}\right) : \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)\right]^{\frac{1}{k-1}}. \tag{10}$$

§ 44. Mag der Punkt A in der Entfernung $AC = x$ vom Sonnenzentrum C sich befinden (Fig. 1). Der Raumwinkel BAD, unter welchem die Photosphäre von A aus betrachtet erscheint, ist gleich dem Verhältnis der Sektoroberfläche BED zu $(AB)^2$. Die Sektoroberfläche BED ist gleich

$$\begin{aligned} 2\pi (AB)(FE) &= 2\pi (AB)(AE - AF) \\ &= 2\pi (AB)\left[AE - \sqrt{(AB)^2 - (BF)^2}\right]. \end{aligned}$$

Da $AE = AB$ ist und $\frac{BF}{AB} = \frac{BC}{AC} = \frac{r_0}{x}$, so erhalten wir für unsere Sektoroberfläche

$$2\pi (AB)^2 \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{x}\right)^2}\right].$$

Daraus ergibt sich der Raumwinkel

$$BAD = 2\pi \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{x}\right)^2}\right]. \tag{11}$$

[1]) ZS. f. Phys. 34, 468 f., 1925.

An der Photosphärenoberfläche ist $x = r_0$ zu setzen, und der entsprechende Raumwinkel ist dann gleich 2π, wie es auch zu erwarten war.

§ 45. Mag das Raumelement A (Fig. 2), welches sich in der Entfernung x vom Sonnenzentrum C befindet, von der Erde aus betrachtet unter einem sehr kleinen Raumwinkel $d\omega$ erscheinen.

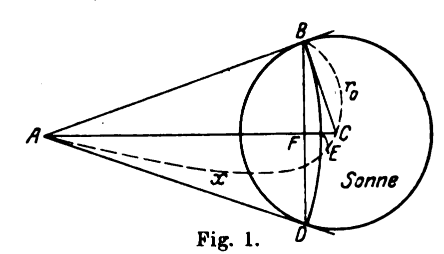


Fig. 1.

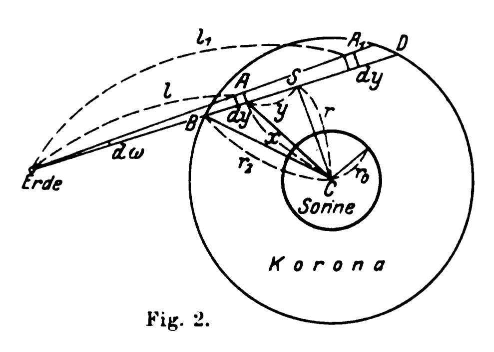


Fig. 2.

Die vom Raumelement A der Erde zugesandte Menge strahlender Energie ist proportional der im Raumelement enthaltenen Masse $d\mu$, proportional der Beleuchtung des Raumelements durch die Sonne (also proportional dem Raumwinkel, unter welchem die Photosphäre, von A aus betrachtet, erscheint) und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung des Raumelements von der Erde. Das kann durch

$$K\, d\mu \,.\, 2\pi \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{x}\right)^2}\right] \Big/ l^2 \tag{12}$$

ausgedrückt werden, wo K den Proportionalitätsfaktor bedeutet.

Das Volumen des Raumelements A ist gleich $l^2\, d\omega\, dy$ und seine Masse $d\mu = \varrho_x\, l^2\, d\omega\, dy$. Wenn wir dies in (12) einführen, so erhalten wir

$$2\pi K \varrho_x \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{x}\right)^2}\right] d\omega\, dy. \tag{13}$$

§ 46. Wenn wir das Raumelement A von der Erde aus betrachten, so sehen wir nicht nur dies Raumelement, sondern auch sämtliche Raumelemente davor und dahinter, welche alle im schmalen Kegelabschnitt BD enthalten sind. Die scheinbare Entfernung aller dieser Raumelemente vom Sonnenzentrum ist gleich r.

Das zu A symmetrisch gelegene Raumelement A_1 wird der Erde dieselbe Lichtmenge (13) zusenden, wie dies nicht schwer zu berechnen ist; es ist zwar größer als A, liegt aber dafür weiter von der Erde ent-

fernt. Es ist nun klar, daß auch die Kegelabschnitte BS und SD dieselben Energiemengen der Erde zusenden, also BD doppelt soviel wie BS.

Um die ganze von BD der Erde zugesandte strahlende Energiemenge zu finden, muß man den Ausdruck (13) zwischen $y = 0$ und $y = \sqrt{r_2^2 - r^2}$ integrieren und das Resultat verdoppeln:

$$2 \cdot 2 \pi K d\omega \int_0^{\sqrt{r_2^2 - r^2}} \varrho_x \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{x}\right)^2}\right] dy. \tag{14}$$

Da $x = \sqrt{r^2 + y^2}$ ist, so erhalten wir aus (10)

$$\varrho_x = \varrho_1 \left[\left(\frac{1}{\sqrt{r^2 + y^2}} - \frac{1}{r_2}\right) : \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)\right]^{\frac{1}{k-1}}.$$

In (14) eingeführt ergibt dies

$$K_1 d\omega \int_0^{\sqrt{r_2^2 - r^2}} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{r^2 + y^2}} - \frac{r_0}{r_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{r^2 + y^2}}\right)\right] dy, \tag{15}$$

wenn wir

$$K_1 = 4 \pi K \varrho_1 \Big/ r_0 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} = \text{const}$$

setzen.

§ 47. Will man die scheinbaren Flächenhelligkeiten zweier Stellen der Korona vergleichen, so muß man das Verhältnis der von diesen Stellen der Erde zugesandten Energiemengen finden, wobei die beiden entsprechenden kleinen Raumwinkel $d\omega$ natürlich gleich groß genommen werden müssen.

Wir wollen die scheinbare Flächenhelligkeit der Korona in der (scheinbaren) Entfernung eines Sonnenradius von der Photosphäre (also ist hier $r = 2 r_0$ angenommen) durch 100 bezeichnen. Dann wird die scheinbare Flächenhelligkeit in einer beliebigen anderen (scheinbaren) Entfernung r vom Sonnenzentrum gleich

$$100 \left| \int_0^{\sqrt{r_2^2 - r^2}} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{r^2 + y^2}} - \frac{r_0}{r_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{r^2 + y^2}}\right)\right] dy \right|$$

$$: \left| \int_0^{\sqrt{r_2^2 - 4 r_0^2}} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{4 r_0^2 + y^2}} - \frac{r_0}{r_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{4 r_0^2 + y^2}}\right)\right] dy \right| \tag{16}$$

sein.

Es stellt sich nun heraus, daß das Resultat nur sehr wenig geändert wird, wenn man von $y = 0$ nicht bis $y = \sqrt{r_2^2 - r^2}$, sondern nur bis $y = 14\, r_0$ integriert (das bezieht sich auf das von uns untersuchte Gebiet $2\, r_0 < r < 5\, r_0$).

Nach (6) ist $\frac{r_0}{r_2} = \frac{r_0}{15{,}003\,372\, r_0} = 0{,}066\,651\,67$. Außerdem ist $\frac{1}{k-1} = \frac{3}{2}$, da $k = \frac{5}{3}$ ist.

Jetzt erhalten wir den endgültigen Ausdruck für die scheinbare Flächenhelligkeit der Korona in der Entfernung r vom Sonnenzentrum (wenn man die scheinbare Flächenhelligkeit in der Entfernung $2\, r_0$ vom Sonnenzentrum durch 100 bezeichnet):

$$\frac{100 \int\limits_0^{14 r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{r^2 + y^2}} - 0{,}066\,651\,67\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{r^2 + y^2}}\right)\right] d\,y}{\int\limits_0^{14 r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{4\, r_0^2 + y^2}} - 0{,}066\,651\,67\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{4\, r_0^2 + y^2}}\right)\right] d\,y} \quad (17)$$

Für $r = 2\, r_0$ ergibt dieser Ausdruck 100, wie es natürlich auch zu erwarten war.

§ 48. Die in (17) vorkommenden Integrale wollen wir nach der bekannten Simpsonschen Formel berechnen, wonach annähernd

$$\int\limits_a^b f(x)\, d\,x = \frac{b-a}{12} \left\{ f(a) + f(b) + 4\left[f\left(\frac{3a+b}{4}\right) + f\left(\frac{3a+3b}{4}\right)\right] + 2 f\left(\frac{a+b}{2}\right)\right\}$$

ist (wenn man das Integrationsgebiet in vier gleiche Abschnitte teilt).

Berechnen wir nun nach (17) die scheinbare Flächenhelligkeit der Korona in der Entfernung $r = 2{,}5\, r_0$ vom Sonnenzentrum, also $1{,}5\, r_0$ von der Photosphäre.

Zuerst wollen wir das erste Integral zwischen $y = 0$ und $y = 2\, r_0$ berechnen, also

$$\int\limits_0^{2 r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{6{,}25\, r_0^2 + y^2}} - 0{,}066\,651\,67\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{6{,}25\, r_0^2 + y^2}}\right)\right] d\,y.$$

Nach der Simpsonschen Formel erhalten wir:

$$\frac{2\,r_0 - 0}{12}[0{,}016067741 + 0{,}006093212 + 4(0{,}014886880$$

$$+ 0{,}008812641) + 2 \,.\, 0{,}012032066] = 0{,}0235038615\,r_0.$$

Ähnliches Integrieren von $y = 2\,r_0$ bis $y = 6\,r_0$ ergibt $0{,}0074466860\,r_0$ und von $y = 6\,r_0$ bis $y = 14\,r_0$ schließlich $0{,}0004843727\,r_0$. Das ganze Integral von $y = 0$ bis $y = 14\,r_0$ ergibt sich somit als gleich $0{,}0314349202\,r_0$.

Integrieren wir jetzt nach derselben Simpsonschen Regel unser zweites Integral, so erhalten wir $0{,}0606693373\,r_0$.

Diese Werte in (17) eingeführt ergeben:

$$\frac{100 \,.\, 0{,}0314349202\,r_0}{0{,}0606693373\,r_0} = \text{etwa } 52.$$

Wenn wir keine größere Genauigkeit erstreben, sondern uns mit solchen abgerundeten Zahlen begnügen, so erweist sich unsere Integrationsmethode als vollständig ausreichend.

Entfernungen von der Photosphäre in Sonnenradien	Beobachtete Helligkeitsverteilung in der Korona			Berechnete Helligkeitsverteilung in der Korona	
	H. Turner (am 22. Januar 1898)	L. Becker (am 30. August 1905)	Ö. Bergstrand (am 21. August 1914)	Korona aus reinem Elektronengas im konvektiven Gleichgewicht	Korona von gleicher Ausdehnung aus ionisiertem Wasserstoff im polytropen Gleichgewicht
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
1	100	100	100	100	100
1,5	26	27	44	52	$1 \,.\, 10^{-261}$
2	8,8	9,9	25	30	$2 \,.\, 10^{-485}$
2,5	3,5	4,5	16	19	$1 \,.\, 10^{-682}$
3	1,6	2,3	11	12	$6 \,.\, 10^{-861}$
3,5	0,77	1,3	8,2	8,2	$1 \,.\, 10^{-1027}$
4	0,41	0,80	6,2	5,7	$4 \,.\, 10^{-1180}$

In der fünften Kolumne der beigefügten Tabelle habe ich die scheinbaren Flächenhelligkeiten der Korona für verschiedene Entfernungen von der Photosphäre (zwischen $r = 2\,r_0$ und $r = 5\,r_0$) berechnet.

§ 49. Unsere Berechnungen gelten nur für eine Korona aus reinem Elektronengas im konvektiven Gleichgewicht, wenn keine fremden Gase beigemischt sind. Solche Bedingungen können aber nur in genügender Entfernung vom Sonnenkörper als erfüllt betrachtet werden. Im innersten Teile der Korona werden dem Elektronengas auch noch andere Gase in größerer oder geringerer Menge beigemischt sein, z. B. solche, die durch Protuberanzen emporgeschleudert worden sind. Da kleine Protuberanzen

sehr viel häufiger vorkommen als große, werden die näheren Teile der Korona relativ bedeutend reicher an beigemischten fremden Gasen sein als die weiteren. Übrigens ist die Koroniumlinie λ 5303 (welche selbstverständlich weder dem reinen Elektronengas noch dem reinen Protonengas angehören kann) nach V. M. Sliper am 8. Juni 1918 bis zur Entfernung eines ganzen Sonnendurchmessers von der Photosphäre gesehen worden[1]. Es muß auch angenommen werden, daß bei den Protuberanzen ein großer Teil der emporgeschleuderten Gase ionisiert ist, d. h. in Elektronen und Atomreste zerfallen. Auf diese Weise werden der Elektronengaskorona in ihren tieferen Schichten nicht nur fremde Gase beigemischt sein, sondern auch noch „fremde" emporgeschleuderte Elektronen. Außerdem ist es möglich, daß in den innersten Teilen der Korona, neben dem zerstreuten Photosphärenlicht, auch noch die Temperaturstrahlung des Elektronengases eine Rolle spielt. Da ich diese Frage besonders zu untersuchen gedenke, so begnüge ich mich hier mit den Helligkeitsberechnungen nur für größere Entfernungen von der Photosphäre (größer als ein Sonnenradius).

§ 50. Um die elektrostatische Schwierigkeit zu umgehen, welche eine Korona aus reinem Elektronengas mit sich bringt, nimmt H. Ludendorff an, daß zu den freien Elektronen noch eine genügende Anzahl positiver Atomreste beigemischt sei (vgl. II. Teil, § 32). So würde sich z. B. ein Gemisch von Elektronen und einer gleichen Anzahl Protonen als elektrisch neutrales Gas verhalten, dessen durchschnittliches Atomgewicht gleich $^1/_2$ oder genauer: 0,503 885 ist, wenn man für das Atomgewicht des Wasserstoffs den von E. Moles gefundenen Wert (vgl. § 39) akzeptiert.

Wir wollen jetzt berechnen, bis zu welcher Entfernung r_2 vom Sonnenzentrum eine Korona (im konvektiven Gleichgewicht) aus dem erwähnten Gemisch von Elektronen und Protonen sich erstrecken würde.

Dazu müssen wir in der ersten Gleichung (5) das Molekulargewicht $m = 0{,}503\,885$ setzen. Wir erhalten dann $r_2 = 1{,}013\,32\, r_0$, also ist r_2 nur um $0{,}013\,32\, r_0$ größer als r_0. Da r_0 im Winkelmaß gleich 15′ 59,63″ ist (vgl. I. Teil, § 5), so liegt die äußere Grenze der Korona nur etwa 12,78″ über der Photosphäre, während die äußere Grenze der Chromosphäre 11,8″ von der Photosphäre entfernt ist (vgl. II. Teil, § 35). Somit würde sich die Korona nur bis 0,98″ über die Chromosphäre erstrecken.

---

[1]) Astrophys. Journ. 55, 73, 1922.

Wenn wir die Temperatur T_1 an der Koronabasis nicht gleich 4624° abs., sondern höher ansetzen wollten, so würde die Ausdehnung der Korona eine größere sein. Aber selbst bei einer phantastischen Annahme von $T_1 = 20\,000°$ abs. würde sich die Korona nur bis 4,26″ über die Chromosphäre erstrecken.

Wenn wir nicht Protone, sondern positive Atomkerne anderer Elemente nehmen, so müßte die Ausdehnung der Korona eine noch geringere sein, weil dann das durchschnittliche Atomgewicht der Mischung ein größeres sein würde. Um z. B. aus Heliumkernen eine elektrisch neutrale Mischung zu bilden, muß man auf jeden Heliumkern zwei Elektronen nehmen. Das durchschnittliche Atomgewicht dieser Mischung (welche nichts weiter als doppelt ionisiertes Helium darstellt) ist gleich $\frac{4}{3}$.

Es ist somit völlig unmöglich, daß die Korona aus einer elektrisch neutralen Mischung von positiven Atomresten und Elektronen bestehe, wenn man für die Korona das konvektive Gleichgewicht beansprucht.

§ 51. Wir haben gesehen (§ 41), daß eine Korona aus reinem Elektronengas im konvektiven Gleichgewicht bis auf $r_2 = 15{,}003\,372\,r_0$ vom Sonnenzentrum sich erstreckt. Damit eine Korona aus einem elektrisch neutralen Gemisch von Elektronen und Protonen sich ebenso weit erstrecke, könnte man sie nach einer entsprechenden Polytrope aufbauen.

Bekanntlich werden Polytropen durch ganz ähnliche Gleichungen ausgedrückt wie Adiabaten, nur bedeutet jetzt k nicht mehr das bekannte Verhältnis der beiden Wärmekapazitäten. Oft spricht man von der „Klasse“ einer Polytrope, wobei die Klasse $n = \frac{1}{k-1}$ gesetzt wird. So kann die Adiabate eines einatomigen Gases ($k = \frac{5}{3}$) als Polytrope von der Klasse $n = 1/(\frac{5}{3} - 1) = \frac{3}{2}$ bezeichnet werden.

Da $\frac{k-1}{k} = \frac{1}{n+1}$ ist, so kann die erste Gleichung (5) so geschrieben werden:

$$T_1 = \frac{1}{n+1} \cdot \frac{G M m}{R} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right). \tag{18}$$

Diese Gleichung gestattet, die Polytropenklasse n zu bestimmen, wenn $r_2 = 15{,}003\,372\,r_0$ und $m = 0{,}503\,885$ ist. Wir erhalten $n = 2307{,}2212$.

§ 52. Wir wollen nun die scheinbare Helligkeitsverteilung in einer Korona berechnen, die nach einer Polytrope von der Klasse $n = 2307{,}2212$ aufgebaut ist.

Der Dichteabfall in einer solchen Korona ist so ungeheuer groß, daß es sich als vollständig genügend erweist, wenn wir von $y = 0$ nur bis $y = 0{,}2\,r_0$ integrieren, statt bis $y = 14\,r_0$ wie früher.

Statt (17) erhalten wir jetzt:

$$\frac{100 \int\limits_0^{0,2\,r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{r^2+y^2}} - 0{,}06665167\right)^{2307,2212} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{r^2+y^2}}\right)\right] dy}{\int\limits_0^{0,2\,r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{4r_0^2+y^2}} - 0{,}06665167\right)^{2307,2212} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{4r_0^2+y^2}}\right)\right] dy} \quad (19)$$

Wollen wir jetzt die scheinbare Flächenhelligkeit der Korona in der Entfernung $2{,}5\,r_0$ vom Sonnenzentrum berechnen, dann müssen wir $r = 2{,}5\,r_0$ in (19) setzen. Die Simpsonsche Formel (wobei es genügt, das Integrationsgebiet in vier gleiche Abschnitte zu teilen) ergibt etwa $1 \,.\, 10^{-261}$, wenn man die Flächenhelligkeit in der Entfernung $r = 2\,r_0$ vom Sonnenzentrum durch 100 bezeichnet.

In der sechsten Kolumne der obigen Tabelle habe ich die Flächenhelligkeiten für verschiedene Entfernungen berechnet. Wie man sieht, ist der Helligkeitsabfall in einer solchen Korona ein ganz ungeheurer.

§ 53. Wir wollen jetzt sehen, welche von den beiden berechneten Helligkeitsverteilungen besser mit der Beobachtung übereinstimmt.

Bei der Sonnenfinsternis vom 22. Januar 1898 hat H. H. Turner gefunden, daß die Flächenhelligkeit der Korona umgekehrt proportional mit der sechsten Potenz der Entfernung vom Sonnenzentrum abnehme[1]) Turner findet dabei, daß das von Harkness im Jahre 1878 aufgestellte Gesetz, nach dem die Flächenhelligkeit der Korona umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Entfernung vom Sonnenrande abnehme, sich als unrichtig erwiesen habe.

Bei der Sonnenfinsternis vom 30. August 1905 hat L. Becker gefunden, daß die Flächenhelligkeit der Korona proportional dem Ausdruck $(h + 140)^{-4}$ abnehme, wo h die Entfernung vom Sonnenrande in Tausendsteln des Sonnendurchmessers bedeutet[2]). Dies Gesetz bezieht sich auf den blauvioletten Teil des Spektrums. In der neuesten Auflage der „Astrophysik“ von J. Scheiner und K. Graff wird dies Gesetz als die „gegenwärtig beste Formel für den Lichtabfall der blauen und violetten Strahlen“ bezeichnet[3]).

[1]) Monthly Not. Roy. Astron. Soc. Appendix to Vol. **61**, 36—44, 1901.
[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **207**, 326, 1908.
[3]) Dritte Auflage, S. 215, Leipzig-Berlin 1922.

In einer mir unzugänglichen Untersuchung ist Ö. Bergstrand zum Schluß gekommen, daß bei der Sonnenfinsternis vom 21. August 1914 die Flächenhelligkeit der Korona in äquatorialer sowie in polarer Richtung umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Entfernung vom Sonnenrande abnehme[1]). Wollte man dabei die annähernde Voraussetzung machen, daß der Helligkeitsabfall in jeder Richtung derselbe ist, so würde ein solches „vereinfachtes" Bergstrandsches Gesetz mit demjenigen von Harkness (s. oben) identisch sein.

Bis wie weit Bergstrand seine Helligkeitsmessungen der Korona ausgedehnt hat, konnte ich aus dem erwähnten Referat nicht feststellen.

Die von Becker gegebene Helligkeitskurve (l. c. S. 327) erstreckt sich bis 3,6 Sonnenradien von der Photosphäre; somit ist die letzte Zahl (0,80) der dritten Kolumne unserer Tabelle als extrapoliert zu betrachten.

Turners Messungen reichen etwas weniger weit als diejenigen von Becker, so daß beide letzten Zahlen der zweiten Kolumne (0,77 und 0,41) als extrapoliert zu betrachten sind.

S. A. Mitchell sagt: „It is evident that our knowledge regarding the distribution of light within the corona is in a very unsatisfactory state" [2]). Trotzdem scheint er das Bergstrandsche Gesetz als das bis jetzt zuverlässigste zu betrachten; wenigstens nennt er die Untersuchung von Bergstrand: „a very important publication" [3]).

Bei der Sonnenfinsternis vom 24. Januar 1925 haben Pettit und Nicholson gefunden, daß nach den Ausmessungen der gewöhnlichen photographischen Platten die Helligkeit der Korona umgekehrt proportional mit der sechsten Potenz der Entfernung vom Sonnenzentrum abnehme (das wäre also eine Bestätigung des obenerwähnten Turnerschen Gesetzes); daß dagegen bei den mit Rotfilter aufgenommenen Platten die Abnahme umgekehrt proportional mit der siebenten Potenz stattfinde. Mir war diese Untersuchung im Original unzugänglich, und ich zitiere ein Referat von Otto Kohl[4]).

Dagegen sind J. Kunz und J. Stebbins auf Grund der Vergleichung der Koronahelligkeiten am 8. Juni 1918 und am 24. Januar 1925 zum Schluß gekommen: „... that the simplified Bergstrand law would account for all of the variation between the dates" [5]).

---

[1]) Astron. Jahresbericht **21**, 151 f., 1919.
[2]) Eclipses of the Sun, S. 344, New York 1923.
[3]) Ebenda S. 342.
[4]) Naturwissenschaften **13**, 860, 1925.
[5]) Astrophys. Journ. **62**, 124, 1925.

Auch H. Ludendorff hat bei der Sonnenfinsternis vom 10. September 1923 die Helligkeitsverteilung in der Korona untersucht, obgleich er dazu bemerkt, daß die ganze Arbeit nicht daraufhin angelegt war. Ludendorff kommt zu einem Resultat, welches für die angenäherte Richtigkeit der Bergstrandschen und gegen die der Turnerschen Formel spricht, jedoch will er diesem Resultat nicht viel Gewicht beilegen[1]).

Auf Grund alles Gesagten müssen wir wohl zum Schluß kommen, daß unsere heutigen Kenntnisse über die Helligkeitsverteilung in der Korona ziemlich unsicherer Natur sind. Von den bis jetzt vorgeschlagenen Formeln scheint aber die Bergstrandsche die relativ am meisten vertrauenerweckende zu sein. Natürlich kann diese Formel bei sehr kleinen Entfernungen vom Sonnenrande unmöglich richtig sein, weil sie für den Sonnenrand eine unendlich große Helligkeit ergibt.

§ 54. In der zweiten, dritten und vierten Kolumne unserer Tabelle sind die Helligkeitsverteilungen nach Turner, Becker und Bergstrand angegeben. Wie man sieht, stimmt die von Bergstrand beobachtete Helligkeitsverteilung (vereinfachtes Gesetz) recht gut mit derjenigen überein, welche wir für eine Elektronengaskorona im konvektiven Gleichgewicht berechnet haben.

Eine gleich ausgedehnte Korona aus ionisiertem Wasserstoff (im polytropen Gleichgewicht) zeigt dagegen einen ganz ungeheuren Helligkeitsabfall, welcher mit allen Beobachtungen absolut unvereinbar ist.

Wenn wir statt des polytropen Gleichgewichts irgend ein anderes wählen sollten, könnten wir dennoch den ungeheuren Dichteabfall (und also auch den entsprechend großen Helligkeitsabfall) nicht vermeiden. Das ist eine längst bekannte Tatsache, welche schon viele Male besprochen worden ist. So untersucht D. Brunt einige Arten des Gleichgewichts einer Sonnenatmosphäre aus Wasserstoff[2]), erhält aber in allen Fällen ganz unzulässige Dichteabfälle (wenn die Atmosphäre genügend ausgedehnt sein soll, und dabei nur die Gravitation wirkt). Bei ionisiertem Wasserstoff würde der Dichteabfall geringer sein, aber immerhin noch so groß, wie er auch nicht im entferntsten der Wirklichkeit entsprechen kann.

---

[1]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, phys.-math. Kl., S. 111.
[2]) Monthly Not. **73**, 569 ff., 1913.

Über die Rolle, welche der Strahlungsdruck im Gleichgewicht der Korona spielen kann.

§ 55. Soll die Korona aus ionisiertem Wasserstoff (oder aus einem elektrisch neutralen Gemisch von Elektronen und positiven Atomkernen beliebiger anderer Elemente) bestehen, so muß die Gravitationswirkung durch irgendwelche Kräfte zum größten Teil aufgewogen sein. Sonst erhalten wir einen phantastisch großen Helligkeitsabfall, welcher der Beobachtung total widerspricht.

Sollte nicht durch Strahlungsdruck die Gravitationswirkung in der Korona zum größten Teil aufgewogen sein?

§ 56. Wir haben gesehen, das die Korona in der Hauptsache gasförmig sein muß [1]. Nun hat P. Lebedew experimentell bewiesen, daß der Strahlungsdruck auch auf Gase wirkt [2]. Dieser Druck erwies sich als proportional dem Absorptionskoeffizienten des entsprechenden Gases, wie dies auch zu erwarten war.

L. Vegard berechnet den Lichtdruck der Sonne auf Kometenschweife, wobei er die Meßresultate von Lebedew benutzt. Er kommt zum Schluß, daß der Lichtdruck sehr viel kleiner sei als die Gravitationskraft [3].

Dagegen findet Gouy, daß, wenn im Sonnenspektrum die dunkle Fraunhofersche D-Linie nicht existieren würde, der Strahlungsdruck auf ein Na-Molekül um mehr als 47 mal die Gravitationskraft übertreffen müßte [4].

M. N. Saha glaubt, daß der Strahlungsdruck eine große Rolle in der Sonnenatmosphäre, bei den Protuberanzen und bei den Kometenschweifen spiele. Er meint aber dabei, daß nur die Quantentheorie das Zustandekommen des Strahlungsdrucks auf Gase erklären könne [5].

Dieser Ansicht widerspricht jedoch Leigh Page, welcher zeigt, daß auch nach der klassischen Theorie der Strahlungsdruck der Sonne auf einen molekularen Resonator größer sein kann als ihre Gravitationskraft [6]. Der Strahlungsdruck auf ein einzelnes Elektron ist nach Leigh Page gleich $6\pi a^2 \frac{J}{c}$, wo a den Radius des Elektrons bedeutet, J die mittlere Intensität der Strahlung und c die Lichtgeschwindigkeit [7].

---

[1] Vgl. I. Teil, § 1.
[2] Ann. d. Phys. (4) **32**, 411, 1910.
[3] Ann. d. Phys. (4) **41**, vierte Fußnote zu S. 641, 1913.
[4] C. R. **157**. 189, 1913.
[5] Astrophys. Journ. **50**, 220—226, 1919.
[6] Astrophys. Journ. **52**, 72, 1920.
[7] Ebenda, S. 67.

S. A. Eddington weist darauf hin, daß, selbst wenn die ganze Photosphärenstrahlung von der äußeren Sonnenatmosphäre vollständig absorbiert wäre, der Strahlungsdruck auf letztere nur zwei Dyn betragen würde. Darum glaubt Eddington nicht, daß in der Sonnenatmosphäre und bei den Protuberanzen der Strahlungsdruck eine große Rolle spielen kann[1]).

Eine sehr ausführliche Untersuchung über die Rolle des Strahlungsdruckes in der Sonnenatmosphäre hat im vorigen Jahre E. A. Milne veröffentlicht[2]). Zu seiner Untersuchung wählte er eine imaginäre Chromosphäre, welche nur aus ionisiertem Calcium bestehend gedacht war.

Milne unterscheidet die Fälle einer „fully supported by Radiation Pressure“ und einer „partially supported“ Atmosphäre. Unter einer „fully supported“ Atmosphäre versteht Milne eine solche, in deren äußerster Schicht der Strahlungsdruck die Gravitation genau aufwiegt; in den tieferen Schichten dagegen ist der Strahlungsdruck etwas schwächer als die Gravitation.

Bei einer „partially supported“ Atmosphäre ist sogar in ihrer äußersten Schicht der Strahlungsdruck kleiner als die Gravitation.

Der Dichteabfall ist in beiden Fällen sehr verschieden, und Milne glaubt, daß die wirkliche Sonnenchromosphäre eine „fully supported“ Atmosphäre sein müsse.

Auf das Ca^{+}-Atom wirkt nicht das ganze Sonnenspektrum, sondern nur ein kleiner Teil, welcher den Fraunhoferschen Linien *H* und *K* entspricht. Wir haben es also mit einem „selektiven“ Strahlungsdruck zu tun, wobei letzterer um so geringer sein muß, je dunkler die erwähnten Fraunhoferschen Linien sind.

Sollte die Photosphärentemperatur steigen, so muß der selektive Strahlungsdruck größer werden als die Gravitation. Dadurch werden immer neue Ca^{+}-Atome emporgeschleudert; dann müssen aber die entsprechenden Fraunhoferschen Linien immer dunkler werden, und der selektive Strahlungsdruck immer kleiner, bis wieder eine „fully supported“ Chromosphäre zustande kommt.

Gegen die Theorie von Milne macht J. Q. Stewart Einwände[3]), welche von Milne widerlegt werden[4]).

§ 57. Was mich anbetrifft, so ist mir unverständlich, wie man das Verhalten der Heliumlinien mit Milnes Theorie in Einklang bringen

---

[1]) Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 80, 723 f., 1920.
[2]) Ebenda 85, 111—141, 1925.
[3]) Ebenda, S. 732—738, 1925.
[4]) Ebenda, S. 739—750, 1925.

kann. Die Heliumlinie D_3 (λ 5876,4) ist bis zu einer Höhe von 9000 km beobachtet worden [1]), also ungefähr bis zu einer gleichen Höhe wie die Linien des Wasserstoffs und des ionisierten Calciums. Man müßte daher annehmen, daß auch bei den Heliumatomen die Gravitationskraft durch den Strahlungsdruck aufgewogen sei.

Nun aber existiert unter den dunklen Fraunhoferschen Linien keine D_3-Linie. Der für das He-Atom in Betracht kommende schmale Abschnitt des Photosphärenspektrums ist somit unverdunkelt und der entsprechende selektive Strahlungsdruck zufällig gerade so groß, um die Gravitationswirkung genau (oder beinahe genau) aufzuwiegen.

Nehmen wir aber jetzt einen solchen Riesenstern, dessen effektive Temperatur gleich der effektiven Photosphärentemperatur und dessen Masse gleich groß oder nur etwas größer als die Sonnenmasse ist. Die Gravitationskraft an der Oberfläche eines solchen Riesensterns wird sehr viel kleiner sein als an der Sonnenoberfläche, während der Strahlungsdruck auf ein He-Atom derselbe bleibt. Mag z. B. die Gravitationskraft an der Sternoberfläche $^1/_{50}$ derjenigen an der Sonnenoberfläche ausmachen. Da an der Sonnenoberfläche die Gravitationskraft durch den Strahlungsdruck genau oder annähernd genau aufgewogen ist, muß an unserer Sternoberfläche der Strahlungsdruck auf ein He-Atom etwa 50 mal größer sein als die Gravitationskraft. Nach Milnes Theorie müßten dann die Heliumatome so lange emporgeschleudert werden, bis sich eine dunkle Fraunhofersche D_3-Linie bildet, deren Helligkeit gleich $^1/_{50}$ der Helligkeit des benachbarten unverdunkelten Spektralgebiets ist. Dadurch würde das Gleichgewicht zwischen Gravitation und Strahlungsdruck wiederhergestellt werden.

Wir müßten also erwarten, daß Riesensterne von ähnlicher effektiver Temperatur wie unsere Sonne dunkle (und zwar sehr dunkle) Fraunhofersche Heliumlinien zeigten. Dem widerspricht aber die Beobachtung, da Heliumlinien nur bei sehr heißen Sternen zu sehen sind, vor allem bei der B-Klasse; schon von der A_2-Klasse heißt es: „No helium lines are seen in this, or any following class“ [2]).

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei verschiedenen Koronalinien, denen keine dunklen Fraunhoferschen Linien zu entsprechen scheinen.

---

[1]) Giorgio Abetti, Memor. della Soc. Astron. Italiana (N. S.) **2**, No. 1, S. 13, 1921.

[2]) Henry Draper's Catalogue, S. 7 (Annals of the Astron. Observ. of Harvard College **99**, 1924).

§ 58. Beim „Meeting of the Roy. Astron. Soc." vom 12. Dezember 1924 erwiderte Milne auf eine Anfrage Jeans' folgendes: „ ... I admit that it is tempting to ascribe to the corona the same kind of equilibrium under radiation pressure as has been outlined for the Ca^+-Atoms; but I have refrained from making this speculation, in view of the unknown origin of the coronal lines" [1]).

Wenn Milne hier die Träger des Linienspektrums der Korona meint, so mag seine Ansicht, trotz der im vorigen Paragraphen erwähnten Schwierigkeit, vielleicht dennoch richtig sein. Aber das Linienspektrum spielt ja in der Korona bloß eine untergeordnete Rolle! Der größte Teil des Koronaspektrums ist kontinuierlich und hat, seinem Aussehen nach zu urteilen, nichts mit jenem kontinuierlichen Spektrum zu tun, welches sich bei Gasen an eine Seriengrenze anschließt. Nach Ludendorff stimmt das kontinuierliche Koronaspektrum mit dem Photosphärenspektrum überein (was die Energieverteilung anbetrifft). Der Träger eines solchen kontinuierlichen Koronaspektrums kann nur Elektronengas sein, oder (nach Ludendorff) ein elektrisch neutrales Gemisch von Elektronen und positiven Atomkernen; nur dann kann das Photosphärenlicht ohne Änderung seiner Qualität von der Korona reflektiert werden (wenn man den Comptoneffekt nicht in Betracht zieht). In solchem Falle kann aber von irgendwelchem selektiven Strahlungsdruck natürlich gar keine Rede sein!

Wir haben gesehen (§ 56), daß nach Leigh Page der Strahlungsdruck auf ein einzelnes Elektron (im Falle von parallel einfallendem Licht) gleich $6\pi a^2 \frac{J}{c}$ ist. Danach müßte dieser Strahlungsdruck an der Photosphärenoberfläche bedeutend weniger als 2.10^{-24} Dyn betragen, während sich dort das Gewicht eines Elektrons auf mehr als 2.10^{-23} Dyn beläuft. Somit kann der Strahlungsdruck nur viel weniger als 10 Proz. der Gravitation aufwiegen.

Die Masse eines Protons ist 1845,58 mal größer (vgl. § 40), der Radius aber ebensoviel mal kleiner als bei einem Elektron. Dann muß der Strahlungsdruck neben der Gravitationskraft verschwindend klein sein.

Auch im Falle eines elektrisch neutralen Gemisches von Protonen und Elektronen (wo das Gewicht der letzteren nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtgewichts bildet) kann die Rolle des Strahlungsdrucks neben der Gravitation nur sehr gering sein.

---

[1]) Observatory, Nr. 608, S. 7, 1925.

Man könnte freilich dagegen einwenden, daß die klassische Theorie (auf Grund welcher Leigh Page seine Formel abgeleitet hat) in diesen Fragen vielleicht nicht angewandt werden dürfe.

Nun hat Martin C. Johnson ganz vor kurzem den Strahlungsdruck eines außerordentlich heißen Sterns (effektive Temperatur = 40000°) auf ein freies Elektron berechnet, wobei er sich nur auf experimentelle Daten stützt. Es erweist sich, daß der Strahlungsdruck eine Beschleunigung von nur 66 cm . sec^{-2} hervorrufen kann[1]). Dann kann im Falle unserer Sonne (effektive Temperatur unter 6000° und Anziehungsbeschleunigung über 25000 cm . sec^{-2}) der Strahlungsdruck auf ein Elektron neben der Gravitation natürlich nur eine ganz unmerkliche Rolle spielen.

Über die Sonnenfinsternis vom 24. Januar 1925.

§ 59. Wir haben oben einen Artikel erwähnt (§ 53), wo die Koronabeobachtungen vom 24. Januar 1925 von Pettit und Nicholson beschrieben sind. In demselben Artikel heißt es noch, daß bei der Korona 77,6 Proz. der gesamten Strahlungsenergie auf das Spektralgebiet zwischen 0,3 und 1,3 μ falle und 22,4 Proz. auf dasjenige zwischen 1,3 und 5,5 μ. Bei der Photosphäre dagegen betragen die entsprechenden Zahlen 71,4 Proz. und 28,6 Proz. Somit ist nach Pettit und Nicholson die Korona relativ reicher an kurzwelligen Strahlen als die Photosphäre.

Überraschenderweise kommen H. T. Stetson und W. W. Coblentz auf Grund ihrer Beobachtungen bei derselben Sonnenfinsternis zum entgegengesetzten Resultat: sie finden einen relativ großen Reichtum der Korona an langwelligen Strahlen und schätzen ihre Temperatur auf nur etwa 3000° C[2]).

Ich habe nach der Planckschen Formel berechnet, daß bei 3000° C (= 3273° abs.) das Verhältnis der strahlenden Energie zwischen 0,3 und 1,3 μ zu derjenigen zwischen 1,3 und 5,5 μ gleich etwa 1,17 ist. Nach Pettit und Nicholson ist bei der Koronastrahlung dasselbe Verhältnis gleich 77,6 : 22,4 = etwa 3,46.

Legen wir beiden Zahlen das gleiche „Gewicht“ bei (und ich sehe vorläufig keinen Grund, weshalb man der einen Beobachtung mehr trauen sollte als der anderen), so erhalten wir als Mittelwert 2,315. Für die Photosphäre ist dasselbe Verhältnis nur um etwas größer, nämlich 71,4 : 28,6 = etwa 2,496.

[1]) Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 85, 816, 1925.
[2]) Astrophys. Journ. 62, 128—138, 1925.



Somit unterscheidet sich die Energieverteilung im Koronaspektrum nur wenig von derjenigen im Photosphärenspektrum. Für die Realität des kleinen Unterschieds kann man aber unter den gegebenen Bedingungen natürlich nicht einstehen.

Jedenfalls darf man vorläufig noch nicht behaupten, daß Ludendorffs Beobachtungen vom 10. September 1923 durch die obenerwähnten Beobachtungen vom 24. Januar 1925 widerlegt seien.

Dorpat, 16. Dezember 1925.

Anmerkung bei der Korrektur. — Unterdessen ist mir der ausführliche Bericht von F. Pettit und S. B. Nicholson über die Sonnenfinsternis vom 24. Januar 1925 zugänglich geworden. Ich ersehe daraus, daß diese Forscher die große Diskrepanz zwischen ihren eigenen Messungen und denjenigen von Stetson und Coblenz auch selber in einer Anmerkung erwähnt haben [1]).

[1]) Astrophys. Journ. **62**, 225, 1925.

Über die Lichtzerstreuung im Auge.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1925.)

In der folgenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, die Zerstreuung des Lichtes im Auge zu messen. Die Beobachtungsergebnisse, die diese Methode liefert, werden durch einige theoretische Betrachtungen erläutert.

Experimenteller Teil. Wenn man auf ein leuchtendes Objekt blickt, welches gegen einen genügend dunklen Hintergrund gelagert ist, so erhält man immer einen Lichthof, der die Lichtquelle umgibt und die Winkelgröße von einigen Bogengraden hat. Verdeckt man aber die Lichtquelle durch eine Blende, die dem Auge viel näher ist als die Lichtquelle, so verschwindet auch die Erhellung des Feldes in der Nähe der Lichtquelle. Das deutet darauf, daß die beschriebene Erscheinung nicht durch die Zerstreuung von Licht in der Luft, sondern in dem Auge selbst hervorgerufen ist. Diese Erscheinung ist theoretisch kaum betrachtet worden. Spärliche, über diese Frage vorliegende Arbeiten erstreben nur praktische Ziele der Lichttechnik. Aus solchen Arbeiten seien die letzterschienenen von M. Luckiesch, A. H. Taylor und L. L. Holladay [1]) und von R. Weigel [2]) genannt.

Die nähere Erforschung dieser Lichtzerstreuung ist dadurch sehr erschwert, daß alle üblichen Methoden zur Messung der Helligkeitsverteilung im Lichthofe hier nicht angewendet werden können. Es wurde deshalb zur Ermittlung der Helligkeit des Lichthofes in unserem Falle folgendermaßen verfahren. Das zu untersuchende Auge wurde in einer konstanten Entfernung (50 cm) vor einen undurchsichtigen Schirm (S, Fig. 1) gehalten. Im Schirm war eine Öffnung, die durch Einstellen von Blenden geändert werden konnte. Alle verwendeten Blenden hatten eine quadratische Öffnung, deren Seite sich für das 50 cm entfernte Auge, die Winkelgröße von 1,15° für die größte bis 0,0115° für die kleinste der

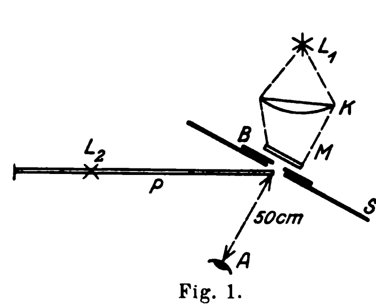


Fig. 1.
A Auge, *B* Blende, L_1 Bogenlampe, L_2 Glühlampe, *K* Kondensor, *M* Mattes Glas, *P* Photometerbank.

---

1) Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 311, 1925.

2) ZS. f. techn. Phys. **10**, 504, 1925. In dieser Arbeit ist weitere Literatur angezeigt.

verwendeten Blenden, änderte. Die Öffnung wurde von hinten durch ein mattes Glas verschlossen, welches von einer starken Bogenlampe beleuchtet war. In den Strahlengang wurden ein Kondensor und bei einigen Messungen Rauchgläser eingeschaltet. Die Oberflächenhelligkeit des durch die Blende gesehenen matten Glases wurde bei den Messungen von 860 Millilambert bis 7 Millilambert geändert. Diese Helligkeit wurde mit Hilfe eines Weberschen Photometers ermittelt.

Beim Blick auf die leuchtende Öffnung im Schirm konnte man verhältnismäßig sehr bequem den Lichthof beobachten.

Um die Helligkeitsverteilung im Lichthofe zu messen, waren auf dem dunkelgrau getönten Schirme schwarze Kreise aufgetragen[1]), die numeriert waren und bestimmte Winkelentfernungen von dem Zentrum der Blendenöffnung hatten. Das Reflexionsvermögen des Schirmes war gleich 0,04 und das der Kreise etwa 0,005.

Der Schirm konnte durch eine kleine Glühlampe von 2 HK, welche auf einer entsprechend aufgestellten Photometerbank verschoben werden konnte, beleuchtet werden. Die Messung führte ich in folgender Weise aus. Jeder Kreis wurde längere Zeit ($>$ 60 sec.) fixiert, bis volle Adaptation des Auges eintrat. Dabei fiel die Abbildung des Kreises immer auf dieselbe Stelle der Netzhaut, also müßten Fehler, welche durch verschiedene Empfindlichkeit verschiedener Teile der Netzhaut verursacht werden konnten, ausgeschlossen sein. Die Oberflächenhelligkeit des Schirmes wurde durch Verschieben der Glühlampe so lange geändert, bis der betreffende Kreis teils schon durch den Lichthof verdeckt und seine Seite (die der Öffnung näher liegt) unsichtbar wurde. Obwohl der Durchmesser jedes Kreises eine Winkelgröße von $0,3^0$ hatte, so war es doch bisweilen sehr schwer, eine genaue Einstellung auszuführen. Diese sowie auch einige andere Schwierigkeiten machen leider den Beobachtungsfehler sehr groß (etwa 30 Proz.).

Nimmt man an, daß die Empfindlichkeit des Auges in unserem Falle konstant bleibt, so muß die Helligkeit des Lichthofes der Helligkeit h des Schirmes proportional sein. Diese letzte Helligkeit kann aber leicht nach bekannten Formeln der Photometrie ermittelt werden.

Also können auch die relativen Werte der Helligkeit des Lichthofes erhalten werden. Wie die Messungen von Nutting[2]) zeigen, verringert sich aber die Empfindlichkeit des Auges bei kleinen Helligkeiten beträchtlich.

---

[1]) In horizontaler und vertikaler Richtung.

[2]) P. G. Nutting, Trans. Inst. Electr. Engin. 8, 1920; Journ. Frankl. Inst. 183, 287, 1917.

*



Deshalb müssen die relativen Helligkeiten des Lichthofes bei größeren Entfernungen von der Öffnung größer ausfallen, als es wirklich der Fall ist.

Im weiteren werden immer nur die Werte von h [in mL[1])] angegeben.

Da die Messungen gewisse Übung brauchen und auf die Augen sehr ermüdend wirken, so konnte ich bisweilen nur meine eigenen Augen untersuchen, die in anderen Hinsichten keinen ausgeprägten Unterschied vom Normalauge aufweisen.

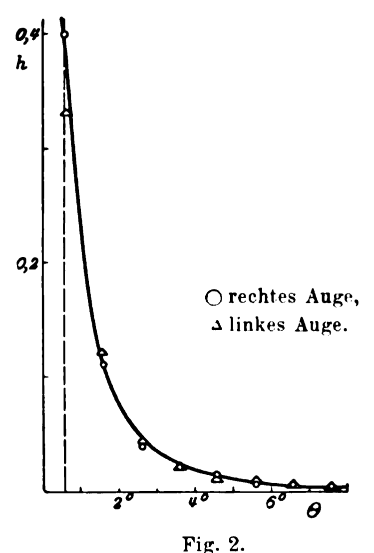


Fig. 2.

Folgende Tabellen (S. 780) geben die erhaltenen Werte von h, H_0 bedeutet die Helligkeit der Öffnung und S seine Fläche. Θ ist der Winkelabstand des betreffenden Teiles des Lichthofes vom Zentrum der Blendenöffnung; der Pfeil bei h gibt die Richtung an, in welcher der Helligkeitsgradient gemessen wurde.

Wie die aufgeführten Werte von h zeigen, haben wir in den untersuchten Fällen immer einen sehr großen Gradienten der Helligkeit des Lichthofes bei wachsendem Θ. Ändert sich der Wert von H_0, so ändert sich annähernd proportional auch h, besonders in Fällen, wenn H_0 genügend groß ist. Dies ist für den Fall $\Theta = 0{,}6^0$ und $S = 1{,}3$ Grad² in Fig. 3 veranschaulicht. Die Werte von H_0 und h sind aus den Tabellen 1 bis 4 genommen. Die lineare Abhängigkeit zwischen h und H_0 deutet darauf, daß die Helligkeit des Lichthofes immer annähernd proportional der Helligkeit des Schirmes h ist, was unsere frühere Annahme bestätigt.

Um die Meßmethode, die hier angewendet wurde, besser zu erläutern, gestatte ich es mir, hier auf eine Analogie der Lichtzerstreuung im Auge, nämlich die Lichthofbildung bei der Photographie zurückzugreifen. Bekanntlich entstehen bei der Photographie leuchtender Gegenstände Lichthöfe, die die Abbildungen dieser Gegenstände umgeben. Fig. 4 gibt die Photographie des bei der Messung gebrauchten Schirmes, mit leuchtender Öffnung in der Mitte, wieder. Der photographisch erhaltene Lichthof ist sehr ähnlich demjenigen, welcher subjektiv im Auge wahrgenommen wird.

[1]) Millilambert.

Der in Fig. 4 vorgeführte Lichthof würde dabei dem Falle $H_0 = 700$ mL und $h = 0{,}01$ mL entsprechen. Für die Ausführung der entsprechenden Photographie bin ich Herrn W. A. Smirnoff sehr dankbar.

Theoretischer Teil. Die Lichtzerstreuung im Auge, welche die beschriebene Erscheinung bedingt, kann in allen Teilen des Auges, durch welche die Lichtstrahlen sich fortpflanzen, entstehen. Doch muß immer die stärkste Lichtzerstreuung in der Netzhaut selbst und in Blutgefäßen,

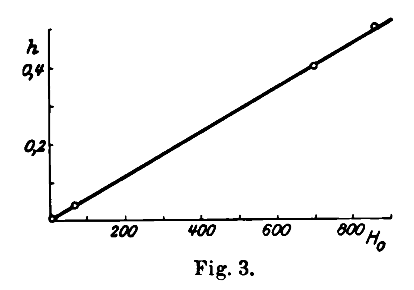


Fig. 3.



Fig. 4.

die der Netzhaut nahe liegen und entoptisch wahrgenommen werden können, stattfinden. Nimmt man annähernd an, daß die beleuchtete Fläche in allen Schichten der Netzhaut konstant ist, so muß sich die Intensität des gestreuten Lichtes und also die Helligkeit des Lichthofes erstens durch Entfernungsänderung von der lichtzerstreuenden Stelle der Netzhaut, und zweitens durch Absorption bei wachsendem Θ ändern. Einfache Betrachtungen führen dann zu folgendem Ausdruck [1]):

$$h = a \int_{f=-f_2}^{f=+f_1} \int_{\varphi=-\frac{\alpha}{2}}^{\varphi=+\frac{\alpha}{2}} \int_{\psi=-\frac{\alpha}{\alpha}}^{\psi=+\frac{\alpha}{2}} \frac{e^{-k\sqrt{l^2(\Theta+\varphi)^2+l^2\psi^2+f^2}}}{l^2(\Theta+\varphi)^2+l^2\psi^2+f^2} \cdot df\, d\varphi\, d\psi,$$

---

[1]) Für ein quadratisches leuchtendes Objekt; Richtung für Θ normal zur Quadratseite, was dem hier betrachteten Falle entspricht.

Tabelle 1.
I. Messung: $H_0 = 860$ mL; $S = 1{,}3$ Grad²; rechtes Auge.

$\vartheta =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°	4,6°	5,6°	6,6°	7,6°
$h_{\downarrow}$	0,5	0,016	0,010	0,0031	0,0014	0,00078	0,00058	0,00040

Tabelle 2.
II. Messung (Fig. 2): $H_0 = 700$ mL; $S = 1{,}3$ Grad².

$\vartheta =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°	4,6°	5,6°	6,6°	7,6°	
$h_{\rightarrow}$ . .	0,40	0,011	0,0037	0,0020	0,0015	0,00057	0,00045	0,00036	Rechtes A.
$h_{\rightarrow}$ . .	0,33	0,012	0,0043	0,0024	0,0010	0,00060	0,00048	0,00044	Linkes A.

Tabelle 3.
II. Messung: $H_0 = 70$ mL; $S = 1{,}3$ Grad².

$\vartheta =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°	
$h_{\rightarrow}$ . . .	0,040	0,0015	0,00082	0,00040	Rechtes A.
$h_{\rightarrow}$ . . .	0,028	0,0015	0,00079	0,00042	Linkes A.

Tabelle 4.
II. Messung: $H_0 = 7$ mL; $S = 1{,}3$ Grad²; rechtes Auge.

$\vartheta =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°
$h_{\rightarrow}$	0,0042	0,00046	0,00011	0,00004

Tabelle 5.
III. Messung: $H_0 = 700$ mL; rechtes Auge.

$\vartheta =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°	
$h_{\rightarrow}$	0,0033	0,00066	0,00028	0,00018	$S = 0{,}13$ Grad²
$h_{\rightarrow}$	0,00071	0,00037	0,00020	—	$S = 0{,}013$ Grad²

hier bedeuten f_1 bzw. f_2 die Dicken der lichtstreuenden Schichten in der Richtung der Lichtstrahlen von der lichtempfindlichen Schicht gemessen, α die Winkelgröße der Seite des leuchtenden Quadrats und l die Länge, die auf der Netzhaut einer Winkelgröße von 1° entspricht; a und k sind Konstanten. Es wird dabei angenommen, daß die Zerstreuungsfähigkeit für alle Richtungen und die Absorptionsfähigkeit für alle Schichten konstant sind. Die Netzhaut wird in parallele flache Schichten zerlegt gedacht.

Falls das leuchtende Quadrat klein ist und wenn man annimmt, daß die Lichtzerstreuung hauptsächlich durch die Blutgefäße, die entoptisch

wahrgenommen werden können, verursacht wird, so erhält man in grober Annäherung ohne Rücksicht auf die Absorption folgenden Ausdruck:

$$h = a \cdot \frac{1}{l^2 \Theta^2 + f^2}.$$

f kann aus Parallaxenverschiebungen der Purkinjeschen Aderfigur zu 0,25 mm bestimmt werden[1]); l hat für ein normales Auge den Wert von etwa 0,37 mm/Grad.

Demnach bekommen wir:

$$h = \frac{a}{0{,}37^2 . \Theta^2 + 0{,}25^2} = \frac{a}{0{,}137\,\Theta^2 + 0{,}063}.$$

Der Wert von a ist der Helligkeit H_0 proportional. Alle angeführten Betrachtungen sind nur dann gültig, wenn der Lichthof genügend hell ist, also wenn seine Helligkeit nach dem Vorhergesagten h proportional ist. Unsern Betrachtungen entspricht am besten der Fall $H_0 = 700$ mL und $S = 0{,}13$ Grad², welcher in Tabelle 5 gegeben ist. Nimmt man für a den Wert 0,0003 an, so bekommt man wirklich eine annähernde Übereinstimmung mit der letzten der erhaltenen Formeln, wie es die Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6.

$H_0 = 700$ mL; $S = 0{,}13$ Grad²; $a = 0{,}0003$.

$\Theta =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°
h beob.	0,0033	0,00066	0,00028	0,00018
h ber.	0,0027	0,00072	0,00030	0,00016
Differenz	+ 0,0005	— 0,00006	— 0,00002	+ 0,00002

Die gute Übereinstimmung, die wir hier haben, deutet darauf, daß die Verhältnisse, die betrachtet sind, wirklich eine bedeutende Rolle spielen. Doch kann man wegen der großen Unsicherheit des Experiments daraus noch keine endgültigen Schlüsse ziehen.

Es sei hier noch erwähnt, daß der Helligkeitsgradient nicht immer gleichmäßig ist. So kann man in einigen Fällen sekundäre Minima und Maxima in Gestalt von relativ dunkleren und helleren Ringen, die schwach farbig sind, wahrnehmen. Hat dabei das leuchtende Objekt die Winkelgröße von einigen Minuten, so sind einzelne farbige Strahlen zu bemerken, die von der Diffraktion herrühren könnten.

[1]) Näheres vgl. Helmholtz, Handb. d. physiol. Optik, 3. Aufl., 1911.

Um die Ungleichmäßigkeit des Helligkeitsgradienten zu veranschaulichen, seien die angenäherten Werte von:

$$\frac{dh}{d\Theta \cdot h}$$

gegeben. Diese Werte können aus der folgenden annähernden Gleichung:

$$\frac{dh}{d\Theta \cdot h} = \frac{h_{n+1} - h_n}{(\Theta_{n+1} - \Theta_n)} \cdot \frac{2}{h_{n+1} + h_n}$$

und

$$\Theta = \frac{\Theta_{n+1} + \Theta_n}{2}$$

erhalten werden.

Die Indizes bezeichnen hier die Nummern der Messung, wobei diese Nummer mit wachsendem Θ wächst. Die folgende Tabelle 7 gibt die Mittelwerte, welche nach den Tabellen 1 und 2 berechnet sind.

Tabelle 7. (Fig. 5.)

$\Theta =$	1,1⁰	2,1⁰	3,1⁰	4,1⁰	5,1⁰	6,1⁰	7,1⁰
$\frac{dh}{d\Theta \cdot h}$	1,87	0,80	0,74	0,61	**0,66**	0,25	0,21

Die Zahlen dieser Tabelle deuten darauf, daß hier ein relativ heller Kreis mit dem Winkelhalbmesser von etwa 5⁰ in Erscheinung tritt.

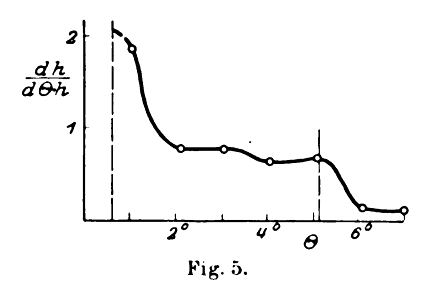


Fig. 5.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. N. E. Uspenski, dem Direktor des Physikalischen Instituts der Moskauer Technischen Hochschule, in welchem diese Arbeit ausgeführt ist, meinen besten Dank aussprechen.

Moskau, Physikalisches Institut d. Techn. Hochsch., Dezember 1925.

Zur Frage nach der photoelektrischen Ermüdung.

Von A. Predwoditelew und A. Witt in Moskau.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1925.)

1. Es wird ein Zusammenhang angegeben zwischen der Ausbeute des Lichtes bei photoelektrischer Ermüdung und der Menge des vom Metall adsorbierten Gases. 2. Auf Grund dieses Zusammenhangs wird festgestellt, daß die Differentialgleichung der Kinetik der Adsorption (für Zn, Sb) die folgende Form hat: $\frac{dC}{dt} = (C_\infty - C)^2 q$. 3. Der Adsorptionskoeffizient (für Zn, Sb) wird von der Bearbeitung des Metalls nicht beeinflußt.

Zu der von A. Stoletow [1]) zuerst bemerkten Erscheinung der photoelektrischen Ermüdung gibt es eine reichhaltige Literatur. Trotzdem sind die vielfachen Versuche, sie zu erklären, bis jetzt noch kaum als abgeschlossen anzusehen. Die möglichen Ursachen, welche nach Hallwachs [2]) die Ermüdung erklären können, sind folgende:

1. direkte Einwirkung des Lichtes,
2. Oxydation der Oberfläche oder chemische Einwirkungen des umgebenden Gases auf das photoaktive Metall,
3. Entstehen elektrischer Doppelschichten,
4. mit der Zeit sich bildende Veränderung des Politurzustands des Metalls,
5. Ad- und Absorption von Gasmolekeln und Gasionen.

Die in den vier ersten Punkten angegebenen Ursachen sind hinlänglich aufgeklärt; zwar begleiten sie in manchen Fällen die Ermüdungserscheinungen, können aber durchaus nicht zu ihrer Erklärung herangezogen werden.

Es scheint die im letzten (fünften) Punkte angegebene Ursache die einzige zu sein, welche die ganze Mannigfaltigkeit der Ermüdungserscheinungen zu erklären imstande ist.

Hinsichtlich des Mechanismus dieses Prozesses sind die Meinungen verschieden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, auf einen derartigen möglichen Mechanismus hinzuweisen.

§ 1. Experimentell ist festgestellt, daß die Anzahl der Photoelektronen der absorbierten Energie proportional ist.

Wenn man die Energie, welche in lebendige Kraft des Elektrons verwandelt wird, berechnet und sie mit der absorbierten Energie ver-

[1]) A. Stoletow, Journ. d. phys. 9, 468, 1890.
[2]) W. Hallwachs, Handb. d. Radiologie (Marx) 3. Bd., S. 399.

gleicht, so sieht man, daß die Ausbeute sehr gering ist. Folglich wird der größte Teil der absorbierten Energie nicht zum Auflösen der Elektronen, sondern zur Vermehrung der mittleren Energie des Resonators verbraucht. Das ist die natürlichste Annahme, die man unter diesen Verhältnissen machen kann.

Nehmen wir ferner an, daß nur die äußerste Schicht des Metalls photoaktiv ist. Dabei verändert sich in dieser Schicht das mittlere Urbild des Resonators entsprechend der Menge des adsorbierten Gases, mit anderen Worten, wir nehmen an, daß infolge der Absorption die Sache sich so abspielt, als ob eine neue homogene Substanz mit einem neuen mittleren Urbild des Resonators und anderen photoelektrischen Eigenschaften gebildet würde.

Diese Annahme ist für die weiter unten ausgeführte Berechnung belanglos, sie wurde bloß aufgestellt, um den Formeln eine einfachere Gestalt zu geben, die aber vollständig genügt, die Theorie mit dem Experiment zu vergleichen.

Also handelt es sich um eine photoelektrische Schicht, die sich an der Metalloberfläche infolge der Gasadsorption gebildet hat.

Absorbiert diese Schicht die Energie NkE, wo E die Intensität des einfallenden Lichtes, k den Absorptionskoeffizienten und N die Anzahl der Molekeln bedeutet, so müssen wir, um die Photostromstärke zu berechnen, von diesem Energiewerte denjenigen Teil der Energie subtrahieren, der die mittlere Energie des Resonators vermehrt, d. h. den Wert $N\frac{dU}{dT}\,dT$ (U bedeutet die mittlere Energie des Resonators). Folglich läßt sich die Ausbeute des Lichtes pro Molekül in folgender Weise ausdrücken:

$$kE - \frac{dU}{dT}dT = F.$$

oder, wenn wir $\frac{1}{\alpha}\frac{dU}{dT}$ mit c_v bezeichnen:

$$F = kE - c_v\,\alpha\,dT, \tag{1}$$

wo α die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Nehmen wir weiter an:

$$kE = \alpha\,dT$$

(es soll mit anderen Worten für den Fall $c_v = 1$ die Ausbeute gleich Null werden), so nimmt unter dieser Beschränkung Gleichung (1) die folgende Gestalt an:

$$F = kE(1 - c_v). \tag{2}$$

Eine allgemeinere Überlegung über den Zusammenhang zwischen kE und $\alpha\,dT$ führt nicht zu einer wesentlichen Änderung der Gleichung (2).

Setzt man nämlich $k E = \beta \alpha d T$, wo β ein Proportionalitätsfaktor ist, so erhält die Gleichung (2) die Gestalt:

$$F = k E (1 - \beta c_v).$$

Jedoch zeigt die Berechnung, daß es überflüssig ist, dem Faktor β irgend einen anderen Wert außer $\beta = 1$ beizulegen.

§ 2. In seiner Arbeit „Zur Theorie des Abklingens der Fluoreszenz“ [1]) gab A. Predwoditelew der mittleren Energie des Resonators den folgenden Ausdruck, der formell mit dem von M. Planck gegebenen übereinstimmt:

$$U = \frac{a}{e^{\frac{a}{\alpha T}} - 1}. \tag{3}$$

Hier ist $a = \frac{\pi c^2 A}{\varrho}$, dabei bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit, A das Produkt der rotierenden Masse mit dem Umdrehungshalbmesser und endlich ϱ eine gewisse Funktion der Dichtigkeitsverteilung der Resonatoren.

Der Ausdruck (3) liefert sofort den Wert von c_v in (2), nämlich:

$$\frac{d U}{d T} = \alpha \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left[e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right]^2},$$

wo $\Theta = \frac{a}{\alpha}$ ist; folglich:

$$c_v = \frac{1}{\alpha} \frac{d U}{d T} = \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left[e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right]^2}, \tag{4}$$

oder durch ϱ ausgedrückt:

$$c_v = \left[\frac{b}{\varrho}\right]^2 \frac{e^{\frac{b}{\varrho}}}{\left(e^{\frac{b}{\varrho}} - 1\right)^2},$$

wobei b die Größe $\frac{\pi c^2 A}{\alpha T}$ bedeutet.

Indem man diese Gleichung in die Formel (2) einsetzt, erhält man für die mittlere Ausbeute die folgende Gestalt:

$$F = k E \left\{1 - \left(\frac{b}{\varrho}\right)^2 \frac{e^{\frac{b}{\varrho}}}{\left[e^{\frac{\Theta}{\varrho}} - 1\right]^2}\right\}. \tag{5}$$

---

[1]) A. Predwoditelew, ZS. f. Phys. **82**, 861, 1925.

Der photoelektrische Strom J ist dieser Größe proportional und das Gesetz, das die Stromstärke bestimmt, kann endgültig in folgender Form ausgedrückt werden:

$$J = \beta E \left\{ 1 - \left(\frac{b}{\varrho}\right)^2 \frac{e^{\frac{b}{\varrho}}}{\left[e^{\frac{\theta}{\varrho}} - 1\right]^2} \right\}. \tag{6}$$

§ 3. In Ausdruck (6) ist ϱ eine Funktion der Dichtigkeitsverteilung der Resonatoren; ϱ ist in erster Annäherung der Konzentration des adsorbierten Gases proportional, wie es in den Arbeiten von A. Predwoditelew „Über die spezifische Wärme der Wasserstoffmolekel“ [1]) und „Zur Theorie des Abklingens der Fluoreszenz“ [2]) gezeigt wurde. Demgemäß bestimmt der zeitliche Verlauf der Adsorption den des Photostromes.

Das ganze experimentelle Material über die Kinetik der Adsorption zerfällt in drei Gruppen. Die erste Gruppe umfaßt die monomolekularen Reaktionen, die zweite die bimolekularen, und endlich faßt die dritte Gruppe diejenigen Reaktionen, deren Geschwindigkeit durch ein Polynom zweiten Grades der Konzentration dargestellt werden kann, zusammen.

Es soll bemerkt werden, daß in den allermeisten Fällen keiner von den drei oben angegebenen Prozessen als eine Annäherung der anderen angesehen werden darf.

Nimmt man an, daß in unseren Versuchen die Adsorption bimolekular verläuft, d. h. entsprechend der Gleichung:

$$\frac{dC}{dt} = q\,(C_\infty - C)^2, \tag{7}$$

so erhält man nach Integration für C den folgenden Ausdruck:

$$C = \frac{C_\infty t + C_0 \gamma}{t + \gamma}, \tag{8}$$

wo C_∞ die Adsorptionskapazität, C_0 die anfängliche Konzentration des adsorbierten Gases und endlich $\gamma = \frac{1}{(C_\infty - C_0)\,q}$ ist, wo durch q der Adsorptionskoeffizient bezeichnet ist.

§ 4. An Hand der Gleichungen (6) und (8) kann man die Literaturangaben, welche diese Frage berühren, zu deuten versuchen.

Freilich sind diese Angaben noch bei weitem nicht genügend, um von einer möglichen Brauchbarkeit der besprochenen Theorie zu reden;

[1]) A. Predwoditelew, ZS. f. Phys. 34, 178, 1925.
[2]) l. c.

es bedarf durchaus noch eines systematischen Materials, um die Behauptung zu gestatten, daß diejenigen Konstanten, die unveränderlich sein sollen (Adsorptionskoeffizienten), auch tatsächlich diese Eigenschaft zeigen. Die Größen C_∞ und C_0 können variieren, da die Adsorptionskapazität

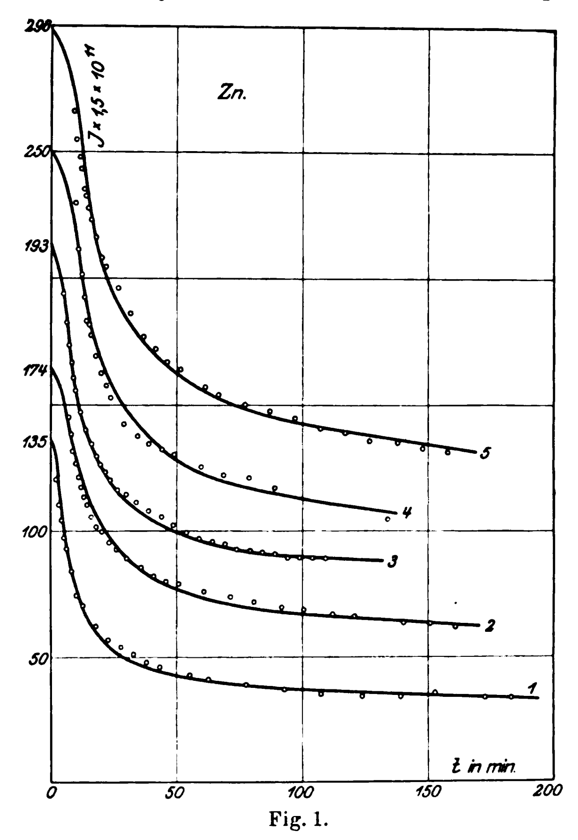


Fig. 1.

und die anfängliche Konzentration des adsorbierten Gases von der Bearbeitung der Metalloberfläche abhängen.

Behufs Ansammlung eines solchen Materials wurde Zink und Antimon untersucht.

§ 5. Die Messungsmethode war im wesentlichen die gewöhnliche: ein Kondensator nach Stoletow, dessen eine Scheibe durch die betreffende Substanz ersetzt war, wurde ins Vakuum gebracht (10^{-5} mm).

Der Strom wurde nach der Bronsonmethode mit einem Quadrantenelektrometer mit der Empfindlichkeit 1100 Sek./Volt bei einem Skalenabstand von 1,5 m gemessen.

Ein Zubehör von Kohlenwiderständen von 10^6 bis $10^{10}\,\Omega$, die nach der Methode von Andrejew und Landsberg[1]) konstruiert waren, lieferte den nötigen Widerstand ($10^8\,\Omega$).

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Eine kleine Scheibe der zu untersuchenden Substanz wurde vermittelst eines frischen

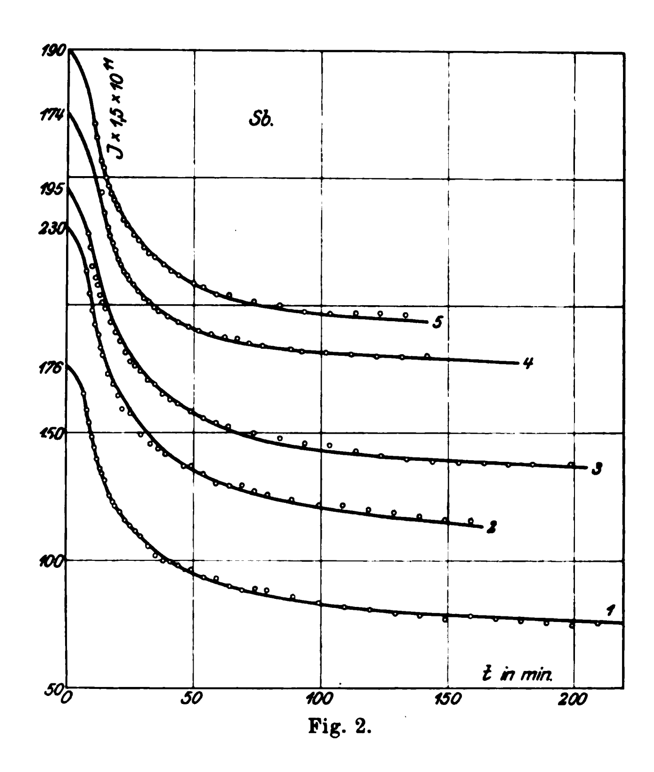


Fig. 2.

Schmirgelpapiers sorgfältig gereinigt und dann rasch ins Vakuum gebracht. Nach Ablauf von 6 bis 7 Minuten, als das Evakuieren unter den gegebenen Verhältnissen den Höhepunkt erreicht hatte, wurde die Scheibe mit einer Quarzbogenlampe von Heraeus belichtet. Innerhalb der ersten halben Stunde wurden die Angaben des Elektrometers jede Minute notiert. Die Resultate der direkten Messungen sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Fig. 1 und 2 veranschaulichen, inwiefern die Theorie mit dem Experiment übereinstimmt. Die theoretischen Resultate sind durch die ausgezogenen Kurven dargestellt, mit Kreischen sind die Versuchsergebnisse bezeichnet.

---

[1]) N. Andrejew und G. Landsberg, ZS. Russ. Phys. Ges. 1914.



In Tabelle 3 sind die Werte von C_∞, C_0 und q entsprechend der Formel (8) für verschieden bearbeitete Metallscheiben angegeben.

Diese letztere Tabelle zeigt, daß sowohl für Zink als auch für Antimon der Adsorptionskoeffizient bis zu 3 Proz. konstant bleibt.

Tabelle 1. Sb.

Nr. d. Kurve 1		Nr. d. Kurve 2		Nr. d. Kurve 3		Nr. d. Kurve 4		Nr. d. Kurve 5	
t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$
7	165	8	213	8	177,5	13,5	144	10,5	161,5
8	159	9	204	9	172	14,5	136	11,5	155
9	153,5	10	197,5	10	164,5	16	130	13	146,5
10	148	11	192	11	160	17	127	14	143,5
11	144	12	188	12	157,5	18	124	15	139,5
12	139,5	13	183	13	153,5	19	121	16	136,5
13	136	14	180	14	150,5	20	118	17	133,5
14	134	16	173	15	148,5	21	116	18	131
15	131,5	18	168,5	17	143	22	113	19	129
17	125,5	20	164,5	19	139,5	23	111,5	20	127
18	123	22	159	21	135,5	24	110	22	123
19	121,5	25	157	23	131,5	26	108	24	121
21	119	29	149	25	127,5	28	105	26	117
23	115,5	33	145,5	27	126	30	102,5	28	115
25	113,5	36	143,5	29	124	32	101	30	112,5
27	111,5	39	141	32	120,5	34	99	32	110
29	109,5	46	137	35	119	36	97,5	35	109
32	105,5	49	136,5	38	115	40	95,5	38	106
35	102	54	133	41	113	44	93	41	103,5
38	100	59	130	44	111,5	48	92	44	101,5
41	99,5	64	129	49	108,5	52	90	49	98,5
44	98	69	129	54	106	57	89	54	97
49	96	74	127	59	104	62	87,5	59	94,5
54	93	79	125,5	64	103	67	87	64	94
59	93	89	123,5	74	100	72	85	74	91,5
64	90	99	122	84	98	77	84,5	84	90
69	88	109	121,5	94	96	88	83	94	87,5
74	89	119	120	104	95	92	82	104	87
79	88,5	129	119	114	93	102	81	114	87,5
89	86	139	117,5	124	91	112	80,5	124	87,5
99	83	149	116	134	89,5	122	80	134	87,5
109	81,5	159	115,5	144	89	132	80	—	—
119	80,5	—	—	154	88,5	142	80	—	—
129	79	—	—	164	88	—	—	—	—
139	78	—	—	174	87,5	—	—	—	—
149	77	—	—	184	88	—	—	—	—
159	78	—	—	194	88,5	—	—	—	—
169	77	—	—	—	—	—	—	—	—
179	76	—	—	—	—	—	—	—	—
189	75	—	—	—	—	—	—	—	—
199	74,5	—	—	—	—	—	—	—	—
209	75	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2. Zn.

Nr. d. Kurve 1		Nr. d. Kurve 2		Nr. d. Kurve 3		Nr. d. Kurve 4		Nr. d. Kurve 5	
t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$
2	120	7	155	5	174	10	230	9	266
3	110	8	148	6	162	11	211	10	255
4	104	9	141	7	153	12	201	11	248
5	97	10	136	8	146	13	192	12	243
6	93	11	131	9	140	14	183	13	235
8	84	12	127	10	135	15	181	14	232
10	74	13	123	11	130	16	177	15	227,5
13	70	14	119,5	12	127	17	169	16	222,5
18	62	16	115	14	120	18	162	18	216
23	57	18	111	16	114	20	157	20	208
28	54	20	109	18	109	22	152	22	205
33	51	23	105	20	106	27	142	27	196
38	48	26	102	22	103	32	137	32	186
43	46,5	31	98,5	24	100	37	134	37	177,5
55	43	36	95	27	96	42	132	42	172,5
63	41	41	92	30	94	47	130	47	167
78	39	46	90,5	34	91	58	125	52	164
93	37	51	89	39	88	67	122	62	157,5
108	35	61	86	44	85	77	120,5	67	154,5
124	34	71	84	49	82	87	117	77	150
139	34	81	82	54	79	132	104	87	147
153	35	92	80	59	77,3	—	—	97	144
173	33,5	101	79	64	74,8	—	—	107	140
183	33,5	112	77	69	73,7	—	—	117	138
—	—	121	76	74	71,8	—	—	127	135,5
—	—	141	73,5	79	71,3	—	—	137	134,5
—	—	151	72,5	84	71,0	—	—	147	132
—	—	161	71,5	89	70,2	—	—	157	130,5
—	—	—	—	94	68,5	—	—	—	—
—	—	—	—	99	69,2	—	—	—	—
—	—	—	—	104	68,8	—	—	—	—

Tabelle 3.

Sb				Zn			
d. Kurve	C_∞	C_0	$q \cdot 10^4$	d. Kurve	C_∞	C_0	$q \cdot 10^4$
1	157	8	5,74	1	216	22,5	5,18
2	141	20	6,35	2	160	20	5,95
3	152	15	5,20	3	181	20	5,65
4	154	0	5,87	4	159	0	5,70
5	157	0	5,78	5	152	0	6,00
Mittelwerte $q \cdot 10^4$			$5{,}78 \pm 0{,}18$	Mittelwerte $q \cdot 10^4$			$5{,}69 \pm 0{,}14$

Demgemäß steht die oben angeführte Theorie der photoelektrischen Ermüdung in gutem Einklang mit dem Experiment und ist den Erscheinungen des Abklingens der Fluoreszenz, welche an Quecksilberdampf und an Lösungen fluoreszierender Farbstoffe beobachtet wird, prinzipiell analog.

Eine weitere direktere Prüfung der Theorie ist im Gange.

Diese Arbeit ist in der ersten Moskauer Universität ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. R. P. Jakowlew und W. S. Romanow für die Bereitstellung der nötigen Mittel unseren Dank auszusprechen.

Über die Beeinflussung der Adsorption von Neutralmolekülen durch ein elektrisches Feld.

Ein Beitrag zur Theorie der Elektrokapillarkurven.

Von **A. Frumkin** in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1925.)

Es wird eine quantitative Theorie der Beeinflussung der Adsorption von Neutralmolekülen durch das elektrische Feld an der Oberfläche entwickelt, die die Deutung der Form der in Gegenwart von kapillaraktiven organischen Substanzen beobachteten Elektrokapillarkurven gestattet.

Wie Gouy[1]) zuerst beobachtet hat, haben die in Gegenwart von kapillaraktiven organischen Substanzen aufgenommenen Elektrokapillarkurven eine sehr charakteristische Form. Als typisches Beispiel können wir die Elektrokapillarkurven von tertiärem Amylalkohol anführen, welcher von Gouy und später von mir[2]) ausführlich untersucht worden ist. In Fig. 1 sind die nach meinen Messungen aufgezeichneten Kurven angegeben. Die höchstliegende Kurve bezieht sich auf die Grundlösung,

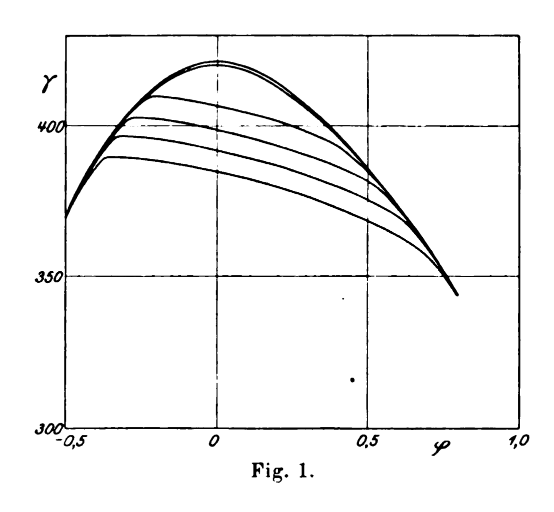


Fig. 1.

n-NaCl, die nachfolgenden Kurven sind mit Lösungen erhalten worden die außer n-NaCl tertiären Amylalkohol in folgenden Konzentrationen enthielten: $c = {}^1/_{100}, {}^1/_{20}, {}^1/_{10}, {}^2/_{10}, {}^4/_{10}$ Mol/Liter. Die Ordinaten geben die mit einem Kapillarelektrometer nach Gouy[3]) gemessenen Grenzflächenspannungen der Trennungsfläche Quecksilber/Lösung γ (in absoluten Einheiten), die Abszissen die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Quecksilber φ (in Volt) an, wobei die Potentialdifferenz im Maximum

---

[1]) Ann. chim. phys. (8) 8, 294, 1908.

[2]) Kapillarelektrische Erscheinungen und Elektrodenpotentiale, S. 152. Odessa 1919 (russ.)

[3]) Ann. chim. phys. (7) 29, 148, 1903.

der Kurve der Grundlösung gleich Null gesetzt wurde. Wie ersichtlich, erleidet die ursprüngliche annähernd parabolische Kurve in Gegenwart des Alkohols eine tiefgehende Deformation, indem die Grenzflächenspannung durch den Alkohol erniedrigt wird. Charakteristisch für die Gestalt der deformierten Kurve ist dabei, 1. daß diese Erniedrigung bei genügend großen Absolutwerten von φ auf Null herabsinkt, so daß die deformierten Kurven mit der undeformierten schließlich zusammenfallen, 2. daß die Richtungsänderung der deformierten Kurven sich in einem sehr engen Intervall vollzieht, so daß man von richtigen Knickpunkten sprechen kann. Diese Knickpunkte sind um so schärfer ausgeprägt, je höher die Konzentrationen der kapillaraktiven Substanz und des Elektrolyten[1]) sind; in einer homologen Reihe werden die Knickpunkte desto ausgesprochener, je größer die Zahl der C-Atome im Molekül ist[2]). Die Eigentümlichkeiten der Amylalkoholkurven findet man bis auf wenige Ausnahmen auch bei anderen Substanzen, die in sehr großer Zahl von Gouy untersucht worden sind, wieder. Die Lage des Maximums, die Neigung im mittleren Teile der Kurven können allerdings sehr verschieden sein, die Richtungsänderung der Kurven vollzieht sich auch öfters in einem viel größeren Intervalle, in allen Fällen ist aber die Erniedrigung der Grenzflächenspannung auf den mittleren Teil der Kurve beschränkt und die deformierten Kurven schließen sich den Kurven der Grundlösung bei genügend großen Absolutwerten von φ an. Gouy[3]) wies darauf hin, daß dieses Verhalten durch den Antagonismus zwischen dem Bestehen eines elektrischen Feldes und der Adsorption der Neutralmoleküle zu erklären ist; es fehlte aber bis jetzt an Versuchen, diese Erscheinungen quantitativ zu behandeln und das Auftreten von schroffen

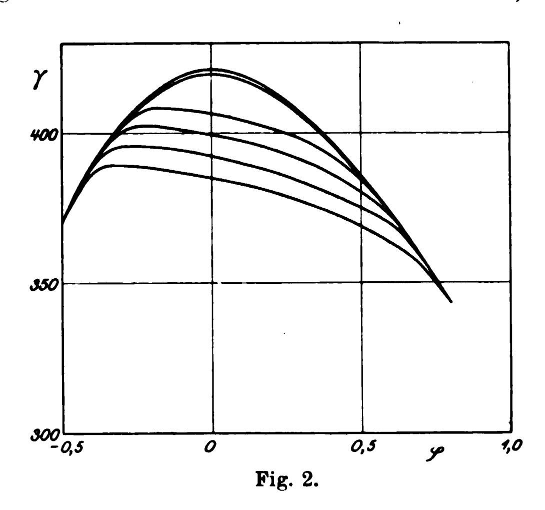


Fig. 2.

[1]) Frumkin, l. c. S. 155.
[2]) Gouy, Ann. chim. phys. (8) 8, 311, 1906.
[3]) Ann. de phys. (9) 7, 175, 1917.

Richtungsänderungen rechnerisch zu deuten. Nachfolgende Auseinandersetzungen sollen diese Lücke ausfüllen. Um den Verlauf der deformierten Elektrokapillarkurven vorausberechnen zu können, müssen wir wissen, wie der Adsorptionsvorgang der kapillaraktiven Substanz durch das elektrische Feld beeinflußt wird. Wir wollen zunächst die Abhängigkeit der Adsorptionsarbeit W, d. h. der Arbeit, die beim Übergange eines Mols aktiver Substanz aus dem Innern der Lösung in die Grenzfläche gewonnen wird, von φ feststellen. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes sei $W = W_0$. Ist nun φ von Null verschieden, so kommen zwei Glieder dazu, die von φ abhängen. Zunächst einmal muß bei der Adsorption der Moleküle der organischen Substanz gegen die elektrischen Kräfte eine Zusatzarbeit geleistet werden, da diese Moleküle eine kleinere Dielektrizitätskonstante und eine größere Länge als die Wassermoleküle haben. Will man also diese Moleküle in das elektrische Feld der geladenen Hg-Oberfläche statt der Wassermoleküle hineinpressen, so muß Arbeit geleistet werden[1]). Ist die Kapazität der Doppelschicht pro Flächeneinheit in Abwesenheit der adsorbierten Moleküle gleich C[2]), und dieselbe Kapazität für eine mit diesen Molekülen gesättigte Oberfläche gleich C', so beträgt die gegen die elektrischen Kräfte zu leistende Arbeit pro Flächeneinheit

$$^1/_2 (C - C') \varphi^2.$$

Es kommt noch ein Glied hinzu, das von dem Dipolmoment der adsorbierten Moleküle abhängt. Um diesem Rechnung zu tragen, führen wir die Größe φ_N ein; es sei dieses die Potentialdifferenz, die zwischen der Lösung und einer ungeladenen Hg-Oberfläche besteht, wenn letztere vollkommen mit den adsorbierten Molekülen bedeckt ist; diese Potentialdifferenz ist also ausschließlich durch die Orientierung der Moleküldipole bestimmt. Die Existenz der Dipolmomente bedingt nun, wie eine einfache Rechnung zeigt, eine Zusatzarbeit gleich $C' \varphi_N \varphi$. Im ganzen

---

[1]) Setzen wir Wasser zu einer alkoholischen Elektrolytlösung, so werden im Gegenteil die Wassermoleküle vom elektrischen Felde hineingezogen; die Adsorption des Wassers tritt dementsprechend, wie ich zeigen konnte (ZS. f. phys. Chem. **103**, 53, 1922), nur bei großen $|\varphi|$-Werten auf (W_0 ist hier negativ). Das Herauspressen der Moleküle mit der kleineren Dielektrizitätskonstante (l. c.) durch das elektrische Feld an der Oberfläche ist der aussalzenden Wirkung von konzentrierten Elektrolytlösungen, wie sie von der Theorie von Debye gedeutet wird (Phys. ZS. **26**, 22 1925), weitgehend analog.

[2]) Wir nehmen hier an, daß C von φ unabhängig ist; inwieweit dieses gestattet ist, siehe Stern, ZS. f. Elektrochem. **30**, 508, 1924.

haben wir, wenn wir mit S die Größe Ns bezeichnen ($N =$ Avogadrosche Zahl, $s =$ Flächenbeanspruchung eines adsorbierten Moleküls):

$$\left.\begin{aligned} W = W_0 - \tfrac{1}{2}(C - C')\,\varphi^2 S - C'\,\varphi_N\,\varphi\,S = W_0 - \varDelta_e\,S \\ + \tfrac{1}{2}\,C'\,\varphi\,(\varphi - 2\,\varphi_N)\,S, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

da $\varDelta_e$, die durch das elektrische Feld verursachte Erniedrigung der Grenzflächenspannung in der Grundlösung, unter der Voraussetzung konstanter Kapazität gleich $\frac{1}{2}\,C\,\varphi^2$ ist. Nehmen wir nun an, daß die Zahl der Plätze, die von den adsorbierten Molekülen eingenommen werden, und die Kräfte, die zwischen ihnen wirken, vom elektrischen Felde unabhängig sind, so folgt aus dem Boltzmannschen Verteilungsprinzip, daß die Veränderung der Adsorptionsarbeit um

$$-\varDelta_e\,S + \tfrac{1}{2}\,C'\,\varphi\,(\varphi - 2\,\varphi_N)\,S = \varPhi\,S$$

einer Veränderung der Konzentration im Verhältnisse $e^{\frac{\varPhi S}{RT}}$ entspricht. Solange also die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht als vom elektrischen Felde unabhängig betrachtet werden kann, ist die Herstellung einer Potentialdifferenz φ zwischen Lösung und Metall der Verdünnung der ursprünglichen Lösung im Verhältnisse $e^{\frac{\varPhi S}{RT}}$ gleichbedeutend.

Dieser Beweis läßt sich auch mehr thermodynamisch durchführen. Aus den allgemeinen Gleichungen, die Gibbs gegeben hat, folgt nämlich, wie leicht zu zeigen[1]), für die Trennungsfläche Quecksilber/Lösung bei konstanter Elektrolytkonzentration

$$d\gamma = \varepsilon\,d\varphi - R\,T\,\Gamma\,d\ln c,$$

wo ε die Ladung der Quecksilberoberfläche pro Flächeneinheit und Γ die adsorbierte Menge der aktiven Substanz in Molen/qcm sind, während φ und c die frühere Bedeutung haben. Wir bekommen also

$$\frac{1}{R\,T}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\ln c}\right)_\varphi = -\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi}\right)_c, \quad (2)$$

eine Gleichung, die zuerst von Gouy[2]) abgeleitet wurde.

Aus (2) folgt

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma}\right)_\varphi = \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi}\right)_c\left(\frac{\partial\ln c}{\partial\Gamma}\right)_\varphi = \left(\frac{\partial\ln c}{\partial\varphi}\right)_\Gamma. \quad (3)$$

Unter den Voraussetzungen, die wir früher gemacht haben, ist nun

$$\varepsilon = -C(1 - \Gamma S)\,\varphi - C'\,\Gamma S\,(\varphi - \varphi_N) \quad (4)$$

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma} = (C - C')\,\varphi\,S + C'\,\varphi_N\,S.$$

[1]) Frumkin, ZS. f. phys. Chem. **103**, 56, 1922.
[2]) Ann. de phys. (9) **7**, 134, 1917.

Führen wir diesen Ausdruck in (3) ein, so bekommen wir nach Integration für den Logarithmus des Verhältnisses zweier c-Werte, die einem gleichen Γ-Werte entsprechen,

$$|\ln c|_0^\Gamma = -\frac{\Phi S}{RT}. \tag{5}$$

Ist C mit φ veränderlich, so können wir statt (4) schreiben:

$$\varepsilon = (1-\Gamma S)\,\varepsilon_{\Gamma=0} - C'\Gamma S(\varphi-\varphi_N) = -(1-\Gamma S)\frac{\partial \Delta_e}{\partial \varphi} - C'\Gamma S(\varphi-\varphi_N);$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = \frac{\partial \Delta_e}{\partial \varphi} S + C'(\varphi_N - \varphi)\, S;$$

nach Integration dieser Gleichung bekommen wir wiederum Gleichung (5). Kennen wir also die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration für $\varphi = 0$, so können wir bei passender Wahl der Konstanten C' und φ_N die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch die aktive Substanz Δ für alle φ-Werte berechnen, da gleichen Γ-Werten unter den gemachten Voraussetzungen auch gleiche Δ-Werte entsprechen. Die Δ, c-Kurve, von der wir dabei ausgehen, kann sowohl graphisch als in Form einer Gleichung gegeben werden; wir wollen den letzteren Weg einschlagen, da er uns eine bessere Übersicht über die möglichen Formen der Elektrokapillarkurven gestattet. Wie ich gezeigt habe[1]), können die Δ, c-Kurven im allgemeinen durch folgendes Gleichungssystem wiedergegeben werden:

$$\frac{\Delta}{A} = -\ln(1-x) - a x^2, \tag{6}$$

$$Bc = \frac{x}{1-x} e^{-2ax}. \tag{6a}$$

Dabei bedeutet x das Verhältnis der adsorbierten Menge Γ zu Γ_∞, der adsorbierten Menge, die der Sättigung der Oberfläche entspricht $\left(\Gamma_\infty = \frac{1}{S}\right)$; A, B sind Konstanten, die folgende physikalische Bedeutung haben:

$$A = RT\Gamma_\infty = \frac{RT}{S} \tag{7}$$

$$B = \frac{\delta}{1000\,\Gamma_\infty} e^{\frac{W}{RT}}, \tag{8}$$

wo δ die Dicke der Oberflächenschicht ist; schließlich ist a eine Konstante, die der gegenseitigen Anziehung der adsorbierten Moleküle Rechnung

[1]) ZS. f. phys. Chem. **116**, 466, 1925.

trägt. Sind die Größen A, B und a gegeben, so läßt sich aus (6a) für jeden c-Wert der entsprechende x-Wert und daraus nach (6) der entsprechende $\varDelta$-Wert berechnen; bei zweckmäßiger Wahl der Konstanten lassen sich, wie ich gezeigt habe, tatsächlich alle beobachteten $\varDelta$, c-Kurven mit genügender Genauigkeit wiedergeben. Ist a gleich Null, so geht das Gleichungssystem (6) in die bekannte Gleichung von Szyszkowski über

$$\varDelta = A \ln (Bc + 1),$$

die für niedrigmolekulare Substanzen, deren Moleküle keine merklichen Anziehungskräfte in der Oberflächenschicht aufeinander ausüben, eine genügende Näherung ergibt. Ist $a > 2$, so besteht die $\varDelta$, c-Kurve aus zwei Ästen, in deren Schnittpunkte, also bei einem bestimmten c-Werte, eine sprungweise Änderung der Dichte der adsorbierten Schicht eintritt; bei kleineren c-Werten existieren nur ganz „verdünnte“ adsorbierte Schichten, bei größeren nur nahezu gesättigte. Bei a-Werten, die kleiner als 2 sind, treten solche Kondensationserscheinungen nicht auf und die $\varDelta$, c-Kurve hat keinen Knickpunkt; ist aber a nicht zu klein, so existiert ein Konzentrationsintervall, wo die Dichte der adsorbierten Schicht rapide ansteigt und die $\varDelta$, c-Kurve dementsprechend mehr oder weniger scharf umbiegt (siehe Fig. 3, wo eine Schar von $\varDelta$, c-Kurven aufgezeichnet ist, wobei $A = \lg_{10} e$ gesetzt wurde; die Konstanten B wurden so gewählt, daß der Wert $\varDelta = 0{,}8$ für alle a-Werte einem $c = 1{,}0$ entspricht; a' bedeutet $a \lg_{10} e$). Je größer die Zahl der C-Atome in einer Verbindung ist, desto höheren a-Werten entsprechen ceteris paribus die beobachteten $\varDelta$, c-Kurven.

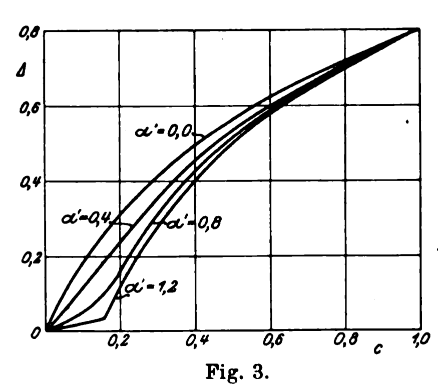


Fig. 3.

Unter den Voraussetzungen, die wir gemacht haben, hängen die Konstanten A und a von φ nicht ab, für B haben wir dagegen nach (8), (1) und (7)

$$B = B_0 e^{\frac{\Phi S}{RT}} = B_0 e^{\frac{\Phi}{A}}, \tag{9}$$

wenn wir mit B_0 den einem $\varphi = 0$ entsprechenden B-Wert bezeichnen. Jetzt können wir nach (6) und (6a) für jedes Paar von φ- und c-Werten den entsprechenden $\varDelta$-Wert und die Grenzflächenspannung berechnen, da

$$\gamma = \gamma_0 - \varDelta_e - \varDelta \tag{10}$$

ist (γ_0 = Grenzflächenspannung im Maximum der Kurve der Grundlösung). Im Falle des tertiären Amylalkohols bekommt man eine genügend genaue Darstellung der $\varphi = 0$ entsprechenden $\varDelta, c$-Kurve, wenn man $A = 24{,}0 \cdot \lg_{10} e$, $B_0 = 12{,}7$ und $a' = 0{,}8$ gleich setzt. Bei der Berechnung der Funktion Φ bediente ich mich folgender Werte: $C' = 44$, $\varphi_N = -0{,}5$ [1]). Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

φ =	−0,5 beob.	−0,5 ber.	−0,3 beob.	−0,3 ber.	−0,2 beob.	−0,2 ber.	0,0 beob.	0,0 ber.
n-NaCl	369,7	—	402,4	—	412,7	—	421,2	—
„ + 0,01 mol. $C_5H_{12}O$	—	—	—	—	412,2	412,4	420,2	419,4
„ + 0,05 „ „	369,7	369,7	402,4	401,8	409,9	408,6	406,8	406,2
„ + 0,1 „ „	—	—	401,5	400,4	402,4	402,2	398,8	399,1
„ + 0,2 „ „	—	—	396,5	395,7	395,7	395,4	392,0	392,0
„ + 0,4 „ „	368,3	369,5	389,5	389,1	388,5	388,2	384,8	384,8

φ =	0,2 beob.	0,2 ber.	0,4 beob.	0,4 ber.	0,6 beob.	0,6 ber.	0,8 beob.	0,8 ber.
n-NaCl	414,3	—	397,2	—	373,6	—	343,4	—
„ + 0,01 mol. $C_5H_{12}O$	412,7	413,0	396,4	396,8	373,3	373,5	—	—
„ + 0,05 „ „	401,5	401,9	393,2	392,7	372,7	373,2	343,2	343,4
„ + 0,1 „ „	393,5	394,8	386,1	386,4	371,7	372,4	—	—
„ + 0,2 „ „	386,8	387,3	379,8	379,5	369,7	369,5	—	—
„ + 0,4 „ „	380,0	380,5	372,7	372,9	363,4	363,3	343,0	342,8

[1]) Die Konstanten C' und φ_N können wie folgt gefunden werden. Die Gleichung der Elektrokapillarkurven reduziert sich, wenn die Grenzfläche mit den adsorbierten Molekülen vollkommen gesättigt ist, wie leicht einzusehen, auf

$$\gamma = \text{const} - {}^1/_2\, C' (\varphi - \varphi_N)^2 - A \ln c,$$

denn für $1 - x \sim 0$ reduziert sich das Gleichungssystem (6) auf $\varDelta = A \ln Bc + Aa$, woraus sich unter Berücksichtigung von (9), (1) und (10) die angeführte Gleichung unmittelbar ergibt. C' und φ_N können also aus der Krümmung und Neigung im mittleren Teile der Kurven der konzentrierteren Lösungen, wo man praktisch mit einer vollkommenen Sättigung der Oberflächenschicht rechnen darf, ermittelt werden (die Kurven für verschiedene c-Werte verlaufen in diesem Gebiete, solange c nicht zu klein wird, praktisch parallel). Ist $C' \sim 0$ und a groß, so bekommt man einen in seinem ganzen Verlauf horizontalen geradlinigen Schnitt, wie er in der Tat bei den höheren Gliedern der homologen Reihen beobachtet wird (siehe z. B. die Heptylalkoholkurve bei Gouy, Ann. chim. phys. (8) 8. 309, 1906). Im allgemeinen werden die Elektrokapillarkurven um so schärfer umbiegen, je größer C und a sind und je kleiner C' ist, was den am Anfang der Arbeit erwähnten Einfluß der Konzentration der Elektrolytlösung und der Länge der Kette erklärt, denn die Verdünnung des Elektrolyten entspricht einer Verkleinerung von C und die Verlängerung der Kette einer Vergrösserung von a und Verkleinerung von C'.

Die Kurven der Fig. 2 wurden nach den berechneten Werten aufgezeichnet; wie man sieht, gibt die Theorie nicht nur den allgemeinen Verlauf der beobachteten Elektrokapillarkurven wieder, sondern es besteht auch eine ganz gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den berechneten Werten; die mittlere quadratische Abweichung ist gleich 0,6, was den mittleren Beobachtungsfehler nur wenig übersteigen dürfte.

Die Theorie bedarf aber doch noch einer Vervollständigung, um den Beobachtungsresultaten genau angepaßt zu werden. Vergleicht man nämlich die experimentell ermittelten Δ, c-Kurven für $\varphi = -0{,}3$ und $\varphi = 0{,}0$, so sieht man, daß diese nicht durch Maßstabveränderung ineinander übergeführt werden können, wie das von der Theorie verlangt wird, die Kurve für $\varphi = -0{,}3$ fällt bei kleinen c-Werten zu rasch ab, als daß man sie durch das Gleichungssystem (6) mit dem angeführten a'-Werte darstellen könnte; man müßte vielmehr einen noch größeren[1]) a'-Wert nehmen, um den reellen Verhältnissen gerecht zu werden (siehe Fig. 4, wo die experimentellen Δ, c-Kurven für $\varphi = 0{,}0$ und $\varphi = -0{,}3$ aufgezeichnet sind). Mit anderen Worten, die Existenz des elektrischen Feldes bedingt eine scheinbare Vergrößerung der Attraktionskonstante in der Gleichung (6). Der raschere Abfall der Δ, c-Kurven hat aber zur Folge, daß die Knickpunkte der beobachteten Kurven viel schärfer ausgeprägt sind, als die der theoretischen, die verhältnismäßig sanft umbiegen. Man sieht dies besonders deutlich an der Fig. 5, wo die in einem größeren Maßstabe aufgezeichnete, für $c = 0{,}4$ berechnete Kurve (II, 1 Kurve der Grundlösung) mit den Resultaten der sehr genauen Beobachtungen von Gouy verglichen wird (III, die Absolutwerte sind nicht direkt vergleichbar, da die Versuche von Gouy sich auf eine andere Grundlösung und eine etwas höhere Konzentration beziehen). Diese Verhältnisse können auf folgende Weise gedeutet werden. Wir nahmen bis jetzt an, daß jedes adsorbierte Molekül dieselbe Fläche in der Oberflächenschicht einnimmt, unabhängig davon, ob schon andere Moleküle in der Oberflächenschicht adsorbiert sind oder nicht, mit anderen Worten, daß die Größe S in Gleichung (4) von Γ unabhängig ist. In Wirklichkeit wissen wir, daß dies jedenfalls

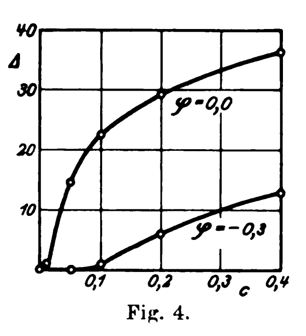


Fig. 4.

[1]) Für $\varphi = 0{,}0$ und $\varphi = 0{,}2$ könnte man dagegen eine noch bessere Anpassung an die Beobachtung mit einem etwas kleineren a'-Werte erzielen.

nicht immer der Fall ist. Werden nämlich Moleküle mit einer langen Kohlenstoffkette an der Trennungsfläche Wasser/Luft adsorbiert, so lagern sich die Ketten zuerst flach auf der Oberfläche und erst wenn auf der Oberfläche nicht mehr genügend freie Plätze vorhanden sind, richten sich die Ketten auf[1]). Die Fläche, die von einem Mol bedeckt wird,

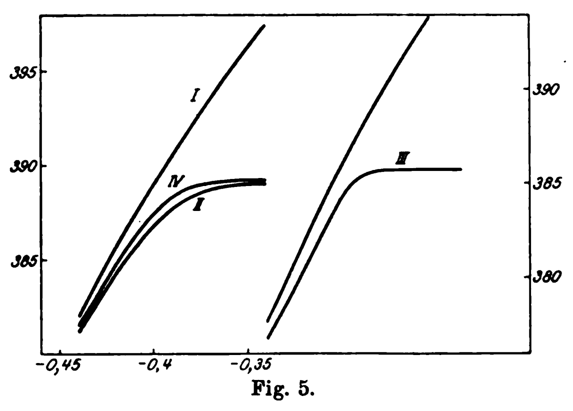


Fig. 5.

wird also eine abnehmende Funktion von Γ sein. Auch für eine Verbindung wie tertiäres Amylalkohol kann man annehmen, daß der S-Wert, der einem $\Gamma = 0$ entspricht, etwas größer ist als der $\Gamma = \Gamma_\infty$ entsprechende Wert. Weiterhin wollen wir der Einfachheit halber annehmen, daß S eine lineare Funktion von Γ ist:

$$S = \alpha + \beta \Gamma$$

und das Verhältnis

$$(S)_{\Gamma=0} : (S)_{\Gamma=\Gamma_\infty}$$

mit k bezeichnen.

Wir haben dann

$$\alpha = (\alpha + \beta \Gamma_\infty) k,$$

und da

$$\alpha \Gamma_\infty + \beta \Gamma_\infty^2 = 1$$

ist,

$$\alpha = \frac{k}{\Gamma_\infty}, \; \beta = \frac{1-k}{\Gamma_\infty^2}.$$

Daraus folgt nach (4)

$$\varepsilon = -C\varphi\left(1 - \frac{k}{\Gamma_\infty}\Gamma - \frac{1-k}{\Gamma_\infty^2}\Gamma^2\right) - C'\left(\frac{k}{\Gamma_\infty}\Gamma + \frac{1-k}{\Gamma_\infty^2}\Gamma^2\right)(\varphi - \varphi_N).$$

$$\frac{1}{RT}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = \frac{1}{RT\,\Gamma_\infty}[k + 2(1-k)x]\,[(C - C')\varphi + C'\varphi_N]$$

und nach (3)

$$|\ln c|_0^\varphi = -\frac{\Phi}{A}[k + 2(1-k)x] \tag{11}$$

---

[1]) Siehe **Frumkin**, ZS. f. phys. Chem. **116**, 503, 1925.

statt der Gleichung (5); gleichen Γ-Werten entsprechen aber jetzt nicht mehr gleiche Δ-Werte. Kombinieren wir Gleichung (11) mit Gleichung (8) und (6a), so bekommen wir folgende Adsorptionsgleichung:

$$B_0\, e^{\frac{\Phi}{A}k}\, c = \frac{x}{1-x}\, e^{-2\left[a-(k-1)\frac{\Phi}{A}\right]x} \tag{12}$$

und, unter der Heranziehung der thermodynamischen Gleichung von Gibbs

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \ln c} = R\,T\,\Gamma$$

$$\frac{\Delta}{A} = -\ln(1-x) - \left[a-(k-1)\frac{\Phi}{A}\right]x^2. \tag{12a}$$

Die Wirkung des elektrischen Feldes äußert sich jetzt also tatsächlich nicht nur in einer Verkleinerung der Konstante B im Verhältnisse $e^{-\frac{\Phi}{A}k}$, sondern auch in einer Vergrößerung der Konstante a um $-(k-1)\frac{\Phi}{A}$. Die Ableitung ist allerdings nicht ganz streng, da unter den zuletzt gemachten Voraussetzungen C' eine Funktion von Γ, und S eine Funktion von φ, und nicht nur von Γ sein müssen, was vernachlässigt wurde. Dagegen spielt der Umstand keine Rolle, daß die kinetische Ableitung der Gleichung (6) und (6a) die Konstanz der Größe S voraussetzt, denn schreibt man Gleichung (6a) in der allgemeinen Form

$$B\,c = f(\Gamma)\, e^{-a\Gamma},$$

so bleiben, wie leicht einzusehen, alle unsere Schlüsse über die Abhängigkeit von B und a von φ bestehen. Berechnen wir nun den Verlauf der Elektrokapillarkurve in der Nähe des Knickpunktes nach Gleichung (12) und (12a), indem wir versuchsweise $k = 1{,}09$ setzen, so bekommen wir die mit IV bezeichnete Kurve (Fig. 5). Es genügt also die Annahme einer sehr kleinen Veränderlichkeit von S mit Γ, um die Theorie den Beobachtungsresultaten anzupassen. Zur exakten Berechnung der Größe k und also auch des von den Molekülen in der Oberflächenschicht in verschiedenen Phasen des Adsorptionsvorganges eingenommenen Platzes reicht die Genauigkeit der Beobachtungen nicht aus; prinzipiell ist aber diese Möglichkeit gegeben.

Die Größe φ_N wurde von uns als eine Konstante behandelt. Zahlreiche Versuche über die Abhängigkeit der Aufladung von der adsorbierten Menge an der Grenzfläche Lösung/Gasraum, die von mir angestellt wurden[1]), zeigen aber, daß eine solche Annahme im allgemeinen auch

[1]) ZS. f. phys. Chem. **111**, 203, 1924; **116**, 493, 1925.



nur als eine erste Annäherung betrachtet werden kann; das Verhältnis der durch die Adsorption bedingten Änderung der Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen zur adsorbierten Menge ist nämlich nicht konstant, sondern zeigt meistens einen merklichen Gang. In einigen Fällen ($CH_2Cl\,CH_2OH$, C_6H_5COONa) beobachtet man sogar bei einer bestimmten Konzentration eine Änderung des Vorzeichens der Aufladung. Ähnlich werden die Verhältnisse an der Trennungsfläche Quecksilber/Lösung liegen, und im allgemeinen wird man mit einer Abhängigkeit von φ_N von Γ und auch von φ rechnen müssen [z. B. kann die Kurve der Anilinlösungen[1]) wohl nicht anders als unter der Annahme zweier Orientierungen des Anilinmoleküls, denen verschiedene Vorzeichen des φ_N-Wertes entsprechen, gedeutet werden]. Solche Fälle sind aber als kompliziertere Ausnahmen zu betrachten, und wie eine Durchmusterung des vorhandenen Beobachtungsmaterials ergibt, kann die Mehrzahl der Elektrokapillarkurven wenigstens in erster Annäherung unter der Annahme $\varphi_N = \text{const}$ gedeutet werden.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

---

[1]) Gouy, Ann. chim. phys. (8) **9**, 112, 1906.

Über die Intensität der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes.

Von **F. Goos** und **H. Meyer** in Hamburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1925.)

Die Intensität der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes wurde in bezug auf die Eindringungstiefe des erregenden Lichtbüschels unter Veränderung der Temperatur des Dampfes zwischen 0° und 40° C und unter Veränderung von Lage und Größe des erregenden Lichtbüschels nach einer photographisch-photometrischen Methode gemessen.

§ 1. Vorbemerkung. Läßt man in ein evakuiertes und mit Quecksilberdampf gefülltes Gefäß Licht von der Wellenlänge der ultravioletten Quecksilberlinie $\lambda = 2536{,}7$ Å.-E. einfallen, so senden die von diesem Lichte getroffenen Teile des Quecksilberdampfes ihrerseits eine diffuse Strahlung von derselben Wellenlänge aus.

Diese Erscheinung wurde zuerst von Wood [1] [2] aufgefunden und als Resonanzstrahlung bezeichnet. Wood untersuchte als wesentliche Eigenschaften dieser Resonanzstrahlung ihre Intensität bei verschiedener Dichte des Hg-Dampfes, die Intensitätsabnahme beim Eindringen des erregenden Lichtes in den Dampf, den Polarisationszustand der Resonanzstrahlung und die von dieser außerhalb des primär zum Leuchten gebrachten Dampfes erregte Sekundärstrahlung.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Woodschen Resultate dahingehend ergänzt werden, daß mit Hilfe eines photographisch-photometrischen Verfahrens die Intensitätsabnahme der Resonanzstrahlung mit der vom erregenden Lichte im gesättigten Dampfe von verschiedener Dichte durchlaufenen Strecke mit möglichster Schärfe ermittelt wurde. Dabei zeigte sich, daß der beobachtete Intensitätsabfall außer von der Dampfdichte noch von anderen Bedingungen, besonders von der Lage der leuchtenden Schicht in bezug auf das Beobachtungsfenster abhängig war, worüber weitere Messungen angestellt wurden.

§ 2. Die Versuchsanordnung (siehe Fig. 1). Als Lichtquelle Q diente die Heraeus-Quarzglas-Quecksilberlampe. Diese gibt aber nur für einige Sekunden unmittelbar nach der Zündung ein zum Erregen der Resonanzstrahlung geeignetes Licht, da infolge der schnell eintretenden Erhitzung der Lampe die Linie starke Verbreiterung und

[1] R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **23**, 689, 1912; Phys. ZS. **13**, 353, 1912.
[2] R. W. Wood and M. Kimura, Phil. Mag. (6) **32**, 329, 1916.



Selbstumkehr erfährt. Dieser Übelstand wurde auf die von Cario und Franck[1]) beschriebene Weise herabgemindert. Das senkrecht stehende Lampenrohr befand sich zwischen den Polen eines kleinen hufeisenförmigen Magneten, der die Entladungen an die der Apparatur zugewandte Rohrwand drückte. Gleichzeitig wurde die Gegend des positiven Poles der Lampe durch Druckluft gekühlt. Um ferner die Stromstärke möglichst niedrig halten zu können, ohne daß die Lampe erlosch, lag in ihrem Stromkreis außer dem normalen regelbaren Vorschaltwiderstand von 90 Ohm noch eine Drahtspule von 60 Ohm und einer Selbstinduktion von 1,3 Henry.

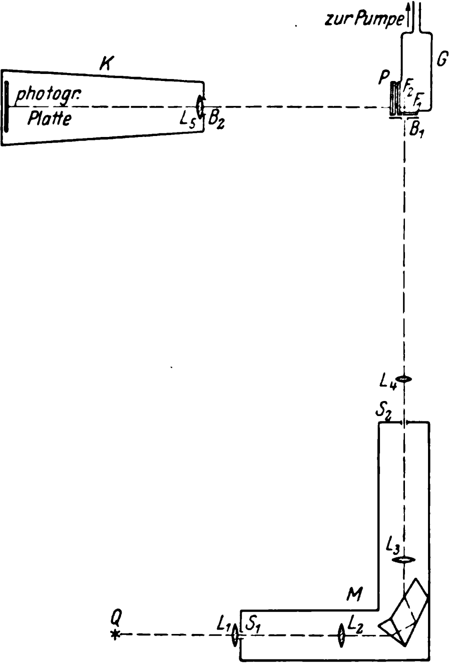


Fig. 1. Die Versuchsanordnung.

Mit einer Akkumulatorenbatterie von 256 Volt Spannung betrieben brannte die Lampe stundenlang ohne zu erlöschen mit 1,3 Amp. (statt normal 2 Amp.).

Die Aussonderung der ultravioletten Linie aus dem Quecksilberspektrum erfolgte durch den Ultraviolett-Monochromator M nach Leiss[2]). Zur Erzielung gleichmäßiger Spaltbeleuchtung wurde die Lampe mittels einer Kondensorlinse L_1 durch den Eintrittsspalt S_1 des Monochromators hindurch auf dessen Kollimatorlinse L_2 abgebildet. Der Spalt S_2 blendete aus dem Hg-Spektrum die Wellenlänge 2537 Å.-E. aus und wurde durch die Projektionslinse L_4 bei etwa sechsfacher Vergrößerung in dem zur Erzeugung der Resonanzstrahlung benutzten Gefäße G abgebildet. Dieses war folgendermaßen beschaffen.

Auf die Öffnungen eines Glasgefäßes von etwa 50 ccm Inhalt waren mit Marineleim zwei je 1 mm dicke Fenster F_1 und F_2 aus geschmolzenem

[1]) G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923.

[2]) C. Leiss, ZS. f. Instrk. **32**, 292, 1912. Der Ultraviolett-Monochromator wurde uns vom Kaiser Wilhelm-Institut für Physik zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Quarz senkrecht zueinander aufgekittet. Vor dem Eintrittsfenster F_1 war eine aus Zinnfolie geschnittene Eintrittsblende B_1 mit rechteckiger Öffnung auswechselbar angebracht. In einen Rahmen am Austrittsfenster konnten zwei hintereinander gesetzte Quarzplatten P eingeschoben werden, die, als photometrisches Meßmittel (vgl. S. 806) dienend, das Fenster zur Hälfte bedeckten und das austretende Licht schwächten. In dem Gefäß befand sich über einem Tropfen flüssigen Quecksilbers ständig gesättigter Quecksilberdampf.

Das Gefäß stand dauernd in Verbindung mit einer zweistufigen Quecksilberdampfstrahlpumpe, die immer dann in Betrieb gesetzt wurde, wenn der Luftdruck im Gefäß auf über 10^{-3} mm Quecksilbersäule stieg, was mit einem Mc Leod-Manometer nachgeprüft wurde.

Das Gefäß selbst war von einem (in der Abbildung nicht gezeichneten) doppelwandigen Blechkasten umgeben, der zur Aufnahme des Temperaturbades diente. Durch diesen Kasten führten, den beiden Quarzfenstern gegenüber, zwei Blechröhren zum Monochromator bzw. zur Kamera. Sie waren gegen diese mit Filz abgedichtet, um sowohl den Eintritt von störendem Lichte wie auch Luftströmungen im Innenraum des Kastens zu vermeiden. Die Kondensation von Luftfeuchtigkeit an dem gekühlten Gefäß wurde durch Trocknen der Luft mittels metallischen Natriums in der Nähe der beiden Gefäßfenster verhindert.

Die Temperatur des Quecksilberdampfes wurde mit einem Thermometer gemessen, dessen Kugel sich unmittelbar an der äußeren Gefäßwand befand.

Über den weiteren Verlauf des optischen Strahlenganges ist noch zu sagen, daß die aus dem Fenster F_2 senkrecht austretende Resonanzstrahlung mittels der photographischen Kamera K in natürlicher Größe photographiert wurde. Das Objektiv L_5 dieser Kamera war ein Quarzflußspatachromat von Zeiss mit 30 mm Durchmesser und 120 mm Brennweite, in das eine rechteckige Blende B_2 von 20 mm Höhe und 10 mm Breite eingesetzt wurde. Diese Blende ermöglichte eine einfache Abschätzung der durch die räumliche Ausdehnung der Resonanzstrahlung bedingten Komplikation der Abbildung (vgl. S. 808).

Die Belichtungszeit betrug je nach der Intensität der zu photographierenden Resonanzstrahlung zwischen zwei und zehn Minuten.

Als Aufnahmematerial wurde die Hauff-Ultrarapidplatte benutzt wegen ihrer hohen Empfindlichkeit bei relativ feinem Korn, was für das Photometrieren immerhin wichtig ist.



Die Entwicklung geschah, um einen möglicherweise auftretenden Nachbareffekt des photographischen Bildes auszuschließen, nach Eberhard[1]) mit Eisenoxalatentwickler.

§ 3. Das photometrische Verfahren. Die in § 4 näher beschriebenen photographischen Aufnahmen der Resonanzstrahlung wurden mit Hilfe des im hiesigen Institut befindlichen Registriermikrophotometers[2])[3]) mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 7,8 photometriert. Der jeweils unter dem Photometer auf der zu photometrierenden Platte ausgeblendete Bereich war $0{,}75 \times 0{,}025\,\mathrm{mm}^2$ groß.

Aus den Schwärzungen der Platten wurden die zugehörigen relativen Intensitäten, die diese Schwärzungen hervorgebracht hatten, nach dem von Stark[4]) angegebenen Verfahren ermittelt. Dazu mußte ein Teil des Fensters F_2, aus dem die Resonanzstrahlung austrat, durch ein lichtschwächendes Filter bedeckt werden, wozu zwei Quarzplatten P (vgl. auch S. 804) benutzt wurden. Diese beiden Platten ließen von dem auffallenden Lichte von der Wellenlänge der benutzten Hg-Linie 80,9 Proz. hindurch, wie durch besondere Messungen auf zwei verschiedenen Wegen festgestellt wurde, nämlich durch photometrischen Vergleich 1. mit der Schwächung des Lichtes durch Einsetzen von Kreuzblenden in das Objektiv und 2. mit der Schwächung durch einen rotierenden Sektor. Die erste Methode gab als Mittel für zwei verschiedene Kreuzblendensätze 80,8 Proz. $\pm$ 0,1 Proz., die zweite 81,2 Proz. $\pm$ 0,2 Proz. Diese Schwächung des Lichtes rührt, wie ebenfalls ermittelt wurde, von Reflexionsverlusten her; Verluste durch Absorption konnten innerhalb der Genauigkeit des Verfahrens nicht festgestellt werden.

Durch Photometrieren in dem durch die Quarzplatten geschwächten und dem ungeschwächten Teile der Aufnahmen ergaben sich zwei Kurven, auf denen entsprechende Punkte das Intensitätsverhältnis 80,9 zu 100 darstellten. Nach dem erwähnten Starkschen Verfahren ließ sich daraus für jede einzelne Aufnahme auf einfache Weise der Verlauf der Intensität der Resonanzstrahlung mit der Eindringungstiefe des erregenden Lichtes in den Hg-Dampf ermitteln.

§ 4. Übersicht über die photographischen Aufnahmen der Resonanzstrahlung. 1. Reihe: Die Eintrittsblende B_1 ließ ein 2 mm breites und 8 mm hohes Büschel des erregenden Lichtes in das Gefäß

[1]) G. Eberhard, Photogr. Korresp. 1922, Nr. 736—739, S. 15.
[2]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, 705, 1912.
[3]) F. Goos, ZS. f. Instrk. **41**, 313, 1921.
[4]) J. Stark, Ann. d. Phys. **35**, 461, 1911.

eintreten derart, daß sich zwischen der zum Leuchten erregten Dampfschicht und dem Austrittsfenster F_2 noch eine 1 mm dicke Dampfschicht befand, die nicht unmittelbar vom erregenden Lichte getroffen wurde. Hergestellt wurden 340 Aufnahmen, bei denen die Temperaturen des gesättigten Hg-Dampfes sich auf den Bereich von etwa 0° bis 40° C verteilen.

2. Reihe: Die Eintrittsblende hatte denselben Querschnitt wie bei der ersten Reihe, ihr Abstand vom Austrittsfenster wurde zwischen 1 und 5 mm verändert. Die Dampftemperaturen betrugen bzw. 0,6°, 20°, 30° und 38° C. Es wurden 132 Aufnahmen gemacht.

3. Reihe: Die Breite der Eintrittsblende wurde schrittweise von 2 auf 6 mm vergrößert, der Abstand vom Austrittsfenster gleichzeitig von 5 auf 1 mm verringert. Die Dampftemperatur war 20° C. Es wurden 52 Aufnahmen gemacht.

4. Reihe: Bei einer Eintrittsblende von 2 mm Breite in 5 mm Entfernung vom Austrittsfenster betrug die Dampftemperatur zwischen etwa 0° und 40° C. Es wurden 44 Aufnahmen gemacht.

5. Reihe: Die Eintrittsblende war dieselbe wie bei der ersten Reihe. Der Luftdruck im Resonanzgefäß wurde zwischen 10^{-4} und 0,3 mm Quecksilbersäule verändert. Die Dampftemperatur betrug 20° C. Es wurden 32 Aufnahmen gemacht.

§ 5. Ergebnisse. Die Intensitätsabnahme der Resonanzstrahlung mit der Eindringungstiefe des erregenden Lichtbüschels in gesättigtem Hg-Dampf, wie sie sich unter den in § 4, Reihe 1 genannten Bedingungen ergab, ist für die ausgewählten Temperaturen von 0°, 10°, 20°, 30° und 40° C in Tabelle 1 und Fig. 2 dargestellt. Die Tabellenwerte bedeuten Ein-

Tabelle 1.
Eindringungstiefen (mm).

Relative Intensität	Dampftemperatur				
	0°	10°	20°	30°	40°
100,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6
80,9	7,6	4,4	2,9	2,2	1,8
65,4	11,6	6,7	4,2	3,1	2,5
52,9	15,6	8,9	5,6	4,1	3,2
42,8		11,2	7,0	5,1	4,0
34,6			8,6	6,1	4,9
28,0			10,4	7,4	5,8

dringungstiefen in mm, bei denen die Intensität der Resonanzstrahlung die in der linken Spalte angegebenen relativen Werte annimmt. Hierbei ist die wegen der Konvergenz des erregenden Lichtbüschels (vgl. die auf

S. 804 beschriebene Art der Abbildung durch L_4) nötige Verbesserung der Intensitätswerte, die im Maximum etwa 2 Proz. ausmacht, berücksichtigt worden. In Fig. 2 sind die Eindringungstiefen als Abszissen, die relativen Intensitäten als Ordinaten eingezeichnet. Die Tabellenwerte bzw. die Kurvenpunkte sind Mittelwerte, wie sie sich durch rechnerische und graphische Ausgleichung von im Durchschnitt 68 Einzelwerten ergaben. Aus der Abweichung der Einzelwerte von diesen Mittelwerten berechnet sich als Maß für die Genauigkeit des Verfahrens ein wahrscheinlicher Fehler in den Intensitäten von weniger als 1 Proz. der sogleich näher zu definierenden Höchstintensität. Es zeigt sich (s. Fig. 2), daß die Intensität der Resonanzstrahlung beim Eindringen in den Dampf zunächst sehr schnell wächst. In etwa 0,1 mm Tiefe beträgt die Intensität 95 Proz. des Höchstwertes, der in 0,6 mm (bei 40°) bis 0,8 mm Tiefe (bei 0° Dampftemperatur) erreicht wird. Diese „Höchstintensität" wurde bei der gewählten Darstellung für jede Temperatur zunächst willkürlich gleich 100 gesetzt, und die in anderen Tiefen gemessenen Intensitäten wurden jedesmal prozentual auf diese Höchstintensität bezogen.

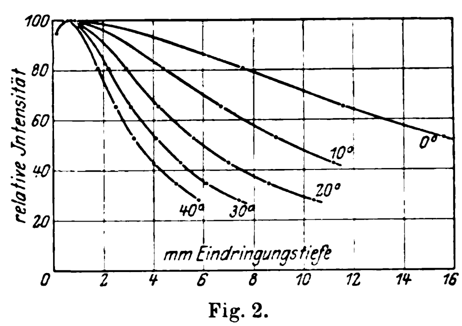


Fig. 2.
Eindringungstiefe der erregenden Strahlung und relative Intensität der Resonanzstrahlung für verschiedene Temperaturen des Hg-Dampfes.

Von dem Höchstwert ab nimmt dann mit zunehmender Eindringungstiefe die Intensität bei höheren Temperaturen schneller, bei niederen langsamer ab.

Die Tatsache, daß die größte Intensität nicht unmittelbar am Eintrittsfenster, sondern erst in einigen Zehntel mm Tiefe vorhanden ist, wird als eine Wirkung der in der Nähe des Fensters nur einseitig erregten sekundären Resonanzstrahlung anzusehen sein, die ja neben der primären Resonanzstrahlung in der photographierten Strahlung mit enthalten ist. Die durch die räumliche (in Richtung der Objektivachse genommene) Ausdehnung der Resonanzerscheinung und die endliche Objektivöffnung bedingte Unschärfe des Bildes (vgl. S. 805) wurde aus dem geometrischen Strahlenverlauf abgeschätzt. Der danach zu erwartende Fehler in der Lage des Intensitätsmaximums beträgt nur etwa 0,1 mm, genügt also nicht zur Erklärung der eigenartigen Form der Kurve in ihrem Anfange.

Die hier nicht wiedergegebene Darstellung der Beziehung zwischen Logarithmus der Intensität und Eindringungstiefe ergab, daß auch in größeren Tiefen, also auch dort, wo der genannte Einfluß des Eintrittsfensters unmerklich wird, die Kurven nicht geradlinig verlaufen, d. h. die Absorption kein rein exponentielles Gesetz befolgt, wie übrigens schon Wood[1]) vermutete und v. Malinowski[2]) durch Absorptionsmessungen bestätigte. Beim Eindringen in den Dampf wird nämlich die am stärksten zur Erregung der Resonanzstrahlung befähigte Mittelstrahlung der Linie am meisten absorbiert, die Linie „kehrt sich um“, so daß in größeren Tiefen die weniger absorbierbare Randstrahlung der Linie überwiegt, die Intensitätskurve sich also abflacht.

Bei den bisher angeführten Messungen der Reihe 1 (§ 4) hatte wegen der Größe und Lage der Eintrittsblende die erregte Resonanzstrahlung auf dem Wege zum Kameraobjektiv eine 1 mm dicke, nicht vom direkten Hg-Lichte getroffene Hg-Dampfschicht zu durchstrahlen, wobei sie zum Teil absorbiert wurde. Die Intensitätsmessungen bei veränderter Spaltweite und -lage (Reihe 2 und 3) gaben nun die Möglichkeit, auf den Fall zu extrapolieren, daß ein unendlich schmales Büschel des erregenden Lichtes unmittelbar am Austrittsfenster entlangstreift. Der Intensitätsabfall wird, wie die Messungen zeigten, mit Annäherung an das Austrittsfenster steiler und das um so mehr, je höher die Dampftemperatur ist. Für 20° ist der extrapolierte Intensitätsverlauf in Tabelle 2 wiedergegeben und in Fig. 3 durch die ausgezogene Kurve dargestellt. Zum Vergleich wurde aus der Fig. 2 die für 20° und die für die erste Reihe (§ 4) gültigen Bedingungen dort bestimmte Kurve hier gestrichelt mit eingezeichnet.

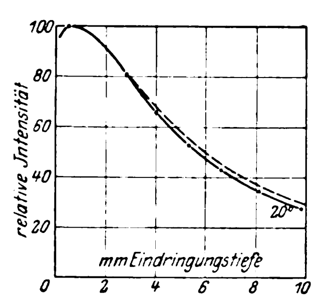


Fig. 3. Eindringungstiefe der erregenden Strahlung und relative Intensität der Resonanzstrahlung für einen Spezialfall (s. Text).

Setzt man wie üblich $J_2 = J_1 e^{-kd}$ (wo d die Schichtdicke in cm, in der die Intensität der Resonanzstrahlung sich von J_1 auf J_2 vermindert) und berechnet aus der ausgezogenen Kurve der Fig. 3 die Absorptionskonstante k innerhalb kleiner Intervalle um bzw. 3, 6 und 9 mm Eindringungstiefe herum, so erhält man k bzw. gleich 1,8, 1,5 und 1,2 cm^{-1}.

---

[1]) R. W. Wood, l. c.

[2]) A. v. Malinowski. Ann. d. Phys. **44**, 935. 1914.

Der Zusatz von Luft zum Hg-Dampf (Reihe 5) macht die Intensitätskurven ein wenig steiler. Bei einem Luftdruck von 0,01 mm Quecksilbersäule ist der Einfluß kaum merklich. Bei 0,3 mm Druck verläuft die den Intensitätsabfall darstellende Kurve bei 20° Dampftemperatur ähnlich wie die bei 30° ohne Luftzusatz.

Tabelle 2.

Relative Intensität	Eindringungstiefe mm	Relative Intensität	Eindringungstiefe mm
100,0	0,5	42,8	6,6
80,9	2,8	34,6	8,1
65,4	4,0	28,0	9,8
52,9	5,3		

Bei den vorstehend angeführten Ergebnissen war die Höchstintensität für jede einzelne Kurve gleich 100 gesetzt worden, da es nur auf die Darstellung des Intensitätsverlaufes mit der Eindringungstiefe ankam.

Nun ist aber auch die beobachtete Höchstintensität sowohl von der Dampftemperatur wie auch von der Lage der leuchtenden Schicht in bezug auf das Austrittsfenster abhängig. Der Gang der Höchstintensität mit

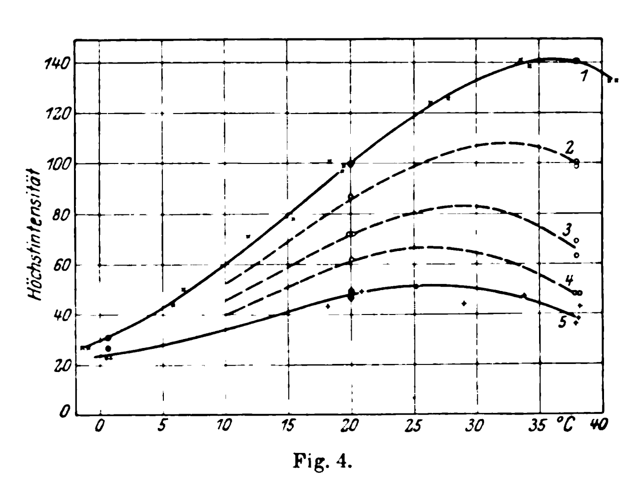


Fig. 4.

Temperatur des Hg-Dampfes und Höchstintensität der Resonanzstrahlung für verschiedene Abstände der Eintrittsblende vom Austrittsfenster.

der Dampftemperatur ist für die Abstände 1, 2, 3, 4 und 5 mm der 2 mm breiten Eintrittsblende vom Austrittsfenster in den fünf Kurven der Fig. 4 dargestellt. Die den Kurven beigegebenen Zahlen bedeuten die Abstände der Blende vom Austrittsfenster.

Für eine leuchtende Dampfschicht von 2 mm Breite in 1 mm Abstand vom Austrittsfenster (Reihe 1 in § 4) wächst die Höchstintensität mit steigender Dampftemperatur, bis sie bei 36° ein Maximum erreicht, und nimmt dann mit weiter steigender Temperatur wieder ab (Kurve 1 in Fig. 4).

Liegt jedoch die ebenfalls 2 mm breite leuchtende Dampfschicht in 5 mm Entfernung vom Austrittsfenster (Reihe 4 in § 4), so wird das Maximum schon bei etwa 26° C erreicht (Kurve 5 in Fig. 4).

Bei gleicher Temperatur nimmt die beobachtete Höchstintensität mit Vergrößerung des Abstandes vom Austrittsfenster ab (Reihe 2 in § 4).

In der Fig. 4 sind alle angegebenen Werte der Höchstintensität bezogen auf den Wert 100 bei 20° Dampftemperatur und 1 mm Abstand der Blende. Jeder Punkt stellt das Mittel aus vier Einzelmessungen dar.

Über den Einfluß des Luftdruckes (Reihe 5 in § 4) im Resonanzgefäß auf die Höchstintensität ist schließlich noch zu sagen, daß diese sich beim Einlassen von Luft in den Hg-Dampf vermindert. Messungen bei 20° Dampftemperatur ergaben bei einem Luftdruck von 0,01 mm Quecksilbersäule eine kaum merkliche Änderung, bei 0,1 mm dagegen eine Verminderung der Höchstintensität um 4 Proz. und bei 0,3 mm um 20 Proz.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, 29. Dez. 1925.



Über eine feldmäßige Darstellung der neuen Quantenmechanik.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 22. Dezember 1925.)

Die Heisenberg-Born-Jordansche neue Theorie der Quantenmechanik steht mit der Theorie der Integralgleichungen in engstem Zusammenhang. Die Bewegungsgleichungen und auch die Quantenbedingung lassen sich in Form von Integralgleichungen hinschreiben. Es ergibt sich eine Kontinuumsauffassung, die der Diskontinuumsauffassung gleichberechtigt zur Seite zu stellen ist, da zwischen beiden eine eindeutige Zuordnung besteht. Für die prinzipielle Deutung der Theorie hat die integrale Formulierung den Vorzug, mit den gewohnten feldmäßigen Vorstellungen der Physik in unmittelbarem Einklang zu sein.

1. Einleitung. Die weit ausholenden Gedankengänge Heisenbergs [1]) dürften für die Quantenforschung von bahnbrechender Bedeutung sein. In konsequenter Weiterführung der neuen Ideen ist es Born und Jordan [2]) gelungen, den Heisenbergschen Konzeptionen in groß angelegter Verallgemeinerung den adäquaten mathematischen Ausdruck zu geben und die allgemeinen formalen Grundlagen der neuen Theorie aufzudecken. Man gelangt zu einer folgerichtig aufgebauten Diskontinuumstheorie, für die die klassischen Begriffe nur noch korrespondenzmäßig und als heuristischer Wegweiser von Bedeutung sind, die aber von Anfang an ihre eigenen Wege geht und mit den alten Symbolen einen vollständig neuen Sinn verknüpft. Die prinzipiellen Grundlagen der Quantentheorie haben damit eine ungeahnte Vertiefung erfahren.

Es soll im folgenden auf einen außerordentlich einfachen und schönen Zusammenhang hingewiesen werden, der zwischen der Heisenberg-Born-Jordanschen Theorie und der Theorie der Integralgleichungen herzustellen ist. Wir werden sehen, daß alle Ergebnisse der Theorie auch in Form von Integralgleichungen ausgedrückt werden können, und somit eine Formulierung erfahren, die für den mit analytischen Mitteln zu arbeiten gewohnten Physiker näherliegend erscheinen mag, als die matrizenmäßige Darstellung. Gleichzeitig stellt sich damit auch eine Kontinuumsauffassung ein, die, was die Beschreibung der Tatsachen anbelangt, der Diskontinuumsauffassung gleichberechtigt zur Seite stehen kann, da zwischen beiden Auffassungen eine eindeutige Korrespondenz besteht. Was aber die Deutung der Tatsachen, also das eigentliche

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.

[2]) M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925.



Wesen der Quanten anbelangt, ist es nicht ausgeschlossen, daß die integrale Formulierung sogar der matrizenmäßigen überlegen ist, insofern sie den Vorzug hat, mit der Feldvorstellung unmittelbar vereinbar, ja geradezu auf sie aufgebaut zu sein, während der Diskontinuumsfassung der Begriff des Feldes offenbar fernliegt.

Wir gehen von folgender Überlegung aus. Es sei irgend ein endlicher, abgeschlossener Bereich vorgegeben, von beliebiger Ausdehnung und beliebig vielen Dimensionen. Wir wollen irgend einen Punkt dieses Bereiches, also den Inbegriff aller seiner Koordinaten kurz mit einem Buchstaben, z. B. mit „s" bezeichnen. In diesem Bereich soll ein vollständiges orthogonales System von Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$ gegeben sein, das zu einem nicht ausgearteten symmetrischen Kern $K(s, \sigma) = K(\sigma, s)$ gehören möge.

Es sei nun $f(s, \sigma)$ irgend eine wenigstens stückweise stetige Funktion, die von zwei Punkten des Gebietes s und σ abhängen soll, also den Charakter einer sogenannten „Kernfunktion" besitze. Betrachten wir diese Funktion nur in ihrer Abhängigkeit von s, indem wir σ festhalten, so können wir eine Entwicklung nach den Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$ vornehmen, wobei dann die Entwicklungskoeffizienten noch von σ abhängen. Wir haben also dann eine Reihe von der Form:

$$f(s, \sigma) = \sum a_i(\sigma)\, \varphi^i(s). \tag{1}$$

Nun entwickeln wir auch die Funktionen $a_i(\sigma)$ nach Eigenfunktionen:

$$a_i(\sigma) = \sum a_{ik}\, \varphi^k(\sigma) \tag{2}$$

und erhalten so für unsere Funktion folgende Darstellung:

$$f(s, \sigma) = \sum a_{ik}\, \varphi^i(s)\, \varphi^k(\sigma). \tag{3}$$

Hierbei bestimmen sich die einzelnen a_{ik} durch je eine doppelte Integration über das Gebiet:

$$a_{ik} = \int f(s, \sigma)\, \varphi^i(s)\, \varphi^k(\sigma)\, d s\, d \sigma. \tag{4}$$

Man kann die a_{ik} in Form einer unendlichen quadratischen Matrix nach Zeilen und Kolonnen anordnen. Die Matrix $\mathfrak{a}$ ist dann als vollständige Repräsentation der Funktion $f(s, \sigma)$ zu betrachten, da bei vorgegebenen a_{ik} die Funktion $f(s, \sigma)$ im Sinne der Formel (3) zusammengebaut werden kann. Andererseits kann aber auch die Funktion $f(s, \sigma)$ als Repräsentation der Matrix $\mathfrak{a}$ gelten, da man aus ihr durch Integration im Sinne der Formel (4) die Elemente der Matrix unmittelbar berechnen kann.

2. Die den Matritzenoperationen entsprechenden Feldintegrale. Zwischen dem diskontinuierlichen Gebilde einer Matrix

und einer wenigstens im allgemeinen stetigen Funktion $f(s, \sigma)$ besteht somit eine eindeutig festgelegte gegenseitige Korrespondenz. Darüber hinausgehend kann man aber auch sämtlichen Matrizenoperationen, die für die Theorie von Bedeutung sind, korrespondierende Operationen für die entsprechenden Funktionen zuordnen. Wir wollen sie der Reihe nach zusammenstellen.

a) Diagonalsumme einer Matrix. Wir bilden folgendes Integral:

$$\int f(s, s)\, ds = \sum a_{ik} \int \varphi^i(s)\, \varphi^k(s)\, ds = \sum a_{ii}. \tag{5}$$

Es entspricht also der Diagonalsumme das folgende, über das ganze Gebiet erstreckte Feldintegral:

$$\int f(s, s)\, ds. \tag{6}$$

b) Produkt zweier Matrizen. Aus den Funktionen $f(s, \sigma)$ und $g(s, \sigma)$ konstruieren wir durch Integration folgende Funktion:

$$h(s, \sigma) = \int f(s, \tau)\, g(\tau, \sigma)\, d\tau. \tag{7}$$

Wir wollen sie als „Feldprodukt" der beiden Funktionen bezeichnen und schreiben sie in folgender Form:

$$h(s, \sigma) = fg(s, \sigma) \tag{8}$$

Es ist:

$$\left.\begin{aligned} h(s, \sigma) &= \sum a_{ik} b_{mn}\, \varphi^i(s)\, \varphi^n(\sigma) \int \varphi^k(\tau)\, \varphi^m(\tau)\, d\tau \\ &= \sum a_{im} b_{mk}\, \varphi^i(s)\, \varphi^k(\sigma), \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

also:

$$c_{ik} = \sum_m a_{im} b_{mk}. \tag{10}$$

Die Matrix der Produktfunktion ist also in der Tat gleich dem Produkt der beiden komponierenden Matrizen.

c) Symbolische Differentiation. Es sei ein Feldprodukt von beliebig vielen Faktoren vorgelegt:

$$P(s, \sigma) = (p\, q\, r \ldots u\, v)(s, \sigma). \tag{11}$$

Wir bilden das Integral:

$$\int P(s, s)\, ds = \int p(s, \alpha)\, q(\alpha, \beta) \ldots u(\lambda, \mu)\, v(\mu, s)\, ds\, d\alpha\, d\beta \ldots d\lambda\, d\mu. \tag{12}$$

Da die Reihe der geklammerten Größen mit denselben Buchstaben aufhört, wie sie angefangen hat, kann man sich offenbar die Faktoren in einem Kreise geordnet denken, und es bleibt gleichgültig, bei welchem Faktor die Reihe angefangen wird. Wir dürfen etwa schreiben:

$$\int (p\, q\, r\, t \ldots u\, v)(s, s)\, ds = \int (r\, t \ldots u\, v\, p\, q)(s, s)\, ds. \tag{13}$$

Nun bilden wir die Variation unseres Integrals, indem wir die eine Funktion — z. B. r — variieren:

$$\delta \int P(s, s)\, ds = \int \delta r(s, \tau)(t \ldots u v p q)(\tau, s)\, ds. \tag{14}$$

Andererseits wollen wir die durch Variation von r entstehende Variation unseres Integrals in folgender Form schreiben:

$$\delta \int P(s, s)\, ds = \int \left(\delta r \frac{\partial P}{\partial r}\right)(s, s)\, ds. \tag{15}$$

Der Vergleich mit (14) zeigt, daß wir für $\frac{\partial P}{\partial r}$ zu setzen haben:

$$\frac{\partial P}{\partial r}(s, \sigma) = (t \ldots u v p q)(s, \sigma). \tag{16}$$

Sind mehrere Faktoren gleich, so haben wir die entsprechenden Produkte für jeden einzelnen Faktor zu bilden und zu summieren.

Vergleichen wir dieses Bildungsgesetz des Differentialquotienten mit der bei Born-Jordan, Kap. I, § 2, für die korrespondierenden Matrizen gegebenen Regel, so erkennen wir unmittelbar die vollständige Übereinstimmung.

d) Die „zeitliche Ableitung". Die Matrizen $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$, die das dynamische System charakterisieren sollen, werden bei Born und Jordan ursprünglich (s. Kap. II, § 3) als Funktionen der Zeit betrachtet, indem jedes Glied der Matrix den Ausdruck $e^{2\pi i \nu_{ik} t}$ als Faktor enthalten soll. Für eine konsequent durchgeführte Diskontinuumstheorie ist es offenbar nicht zweckmäßig, einen kontinuierlich veränderlichen Parameter und von ihm kontinuierlich abhängende Funktionen einzuführen. In der Tat wird auch im späteren Ausbau der Theorie von dieser zeitlichen Abhängigkeit gar kein Gebrauch gemacht und ihre Einführung hat lediglich den Zweck, um die linken Seiten der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen als „zeitliche Ableitung" interpretieren zu können. In Wirklichkeit handelt es sich aber bei diesen „Bewegungsgleichungen" gar nicht um irgend eine „Bewegung" in dem Sinne des Wortes, als sollte man irgendwelche Größen als Funktionen der Zeit bestimmen, — sie drücken vielmehr Bestimmungsgleichungen für zwei Matrizen aus, deren Elemente als bloße Zahlen herauskommen sollen. Darum ist es unzweckmäßig, von Anfang an von irgend einer „Zeit" zu reden und es erscheint viel folgerichtiger, die „zeitliche Ableitung" einer Matrix ihr definitionsmäßig zuzuordnen. Statt „zeitlicher Ableitung" wollen wir darum auch lieber von der „punktierten Matrix" sprechen, da wir zu ihrer Bezeichnung den Punkt oben verwenden. Die „punk-



tierte Matrix" $\dot{a}$ entsteht, wenn wir die Elemente a_{ik} der Matrix mit ν_{ik} multiplizieren, wobei die ν_{ik} die quantentheoretischen Frequenzen seien. Bei Born-Jordan kommt noch der Faktor $2\pi i$ hinzu [siehe Gleichung (31)], was aber das unbequeme und überflüssige Auftreten von imaginären Größen zur Folge hat, ohne daß dafür eine innere Notwendigkeit vorliegen würde. Indem wir diesen Faktor weglassen, definieren wir durch unsere „Punktierung" gewissermaßen die Ableitung nach $2\pi i t$ statt nach t.

Da nun die ν_{ik} als Differenzen zweier Terme darzustellen sind:

$$\nu_{ik} = \frac{W_i}{h} - \frac{W_k}{h}, \tag{17}$$

erkennen wir, daß die punktierte Matrix in die Differenz zweier Matrizen zerfällt: bei der ersten sind die Reihen je mit $\frac{W_i}{h}$ multipliziert, bei der zweiten die Kolonnen je mit $\frac{W_k}{h}$. Wir fragen: was entspricht dieser Operation in der funktionalen Darstellung?

Wir bilden aus unserer Funktion $f(s, \sigma)$ und dem zu den Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$ gehörenden symmetrischen Kern[1]) $K(s, \sigma)$ folgendes Produkt:

$$\begin{aligned}\int f(s,\tau)\,K(\tau,\sigma)\,d\tau &= \sum a_{ik}\,\varphi^i(s)\int \varphi^k(\tau)\,K(\tau,\sigma)\,d\tau \\ &= \sum \frac{a_{ik}}{\lambda_k}\,\varphi^i(s)\,\varphi^k(\sigma).\end{aligned} \tag{18}$$

Ebenso gilt bei umgekehrter Reihenfolge der Faktoren:

$$\int K(s,\tau)\,f(\tau,\sigma)\,d\tau = \sum \frac{a_{ik}}{\lambda_i}\,\varphi^i(s)\,\varphi^k(\sigma). \tag{19}$$

Wir sehen somit, daß die „Punktierung" einer Funktion einfach folgende Operation bedeutet:

$$\dot{f}(s,\sigma) = (Kf - fK)(s,\sigma). \tag{20}$$

Sie bildet also keine selbständige Operation, sondern geht auf die Multiplikation zurück, wobei als Faktor ein symmetrischer Kern $K(s, \sigma)$ auftritt[2]). Dabei ergibt sich unmittelbar folgender Zusammenhang zwischen den „Eigenwerten" λ_i und den Energieniveaus W_i:

$$\frac{1}{\lambda_i} = \frac{W_i}{h}. \tag{21}$$

[1]) Von der Symmetrieforderung kann auch abgesehen werden. Siehe die Verallgemeinerung auf nichtsymmetrische Kerne im „Nachtrag" I, S. 824.

[2]) Die Gleichung (20), die wir zur Definition der Funktion $\dot{f}(s, \sigma)$ gewählt haben, korrespondiert den Gleichungen (41) bei Born-Jordan (siehe S. 872),



Die Energieniveaus W_i dividiert durch h entpuppen sich als die Reziproken der Eigenwerte des symmetrischen Kernes $K(s, \sigma)$[1].

Nachdem wir nun für alle elementaren Matrizenoperationen die korrespondierenden Operationen der integralen Darstellung gefunden haben — wir sehen, es handelt sich jedesmal um die Ausführung einer Feldintegration —, können wir unmittelbar zur Aufstellung der dynamischen Grundgleichungen übergehen.

3. Die dynamischen Grundgleichungen als Integralgleichungen. Da die „Bewegungsgleichungen“ in der matrizenmäßigen Form aus einem Variationsprinzip abzuleiten sind, wird dasselbe auch für die Bestimmung der korrespondierenden Funktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ gelten müssen. Wir denken uns eine „Hamiltonsche Funktion“:

$$H(p, q)(s, \sigma), \tag{22}$$

gegeben und schreiben folgende Funktion hin:

$$p\dot{q}(s, \sigma) - H(p, q)(s, \sigma), \tag{23}$$

oder im Sinne der Gleichung (20):

$$(pKq - pqK)(s, \sigma) - H(p, q)(s, \sigma). \tag{24}$$

Nun bilden wir folgendes Feldintegral:

$$I = \int \big(pKq - pqK - H(p, q)\big)(s, s)\, ds, \tag{25}$$

und verlangen, daß dieses Integral bei einer freien Variation der Funktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ zu einem Extremum wird. Es soll also

$$\delta I = 0 \tag{26}$$

sein, für jedes δp und δq.

---

wenn man nur die dort eingeführte „normalisierte“ Hamiltonsche Funktion $H(p, q)(s, \sigma)$ gleich $hK(s, \sigma)$ setzt. (Der Faktor $2\pi i$ fällt weg, weil wir ihn bereits in die Definition von $\dot{f}$ mit hineingenommen haben.) In der Tat hat die Matrix H die Eigenschaft, eine Diagonalmatrix zu sein, mit Diagonalgliedern, deren Wert gleich W_i ist. Vergleichen wir diese Matrix mit der Matrix des Kernes $K(s, \sigma)$ (Bilinearformel!) unter Berücksichtigung der Gleichung (21), so sehen wir in der Tat, daß die Beziehung

$$H = hK$$

gilt. Man kann diesen Zusammenhang direkt zur Definition der „normalisierten“ Hamiltonschen Funktion benutzen: „Zu jeder vorgelegten Hamiltonschen Funktion $H^*(p, q)(s, \sigma)$ läßt sich eine Hamiltonschen Funktion $H(p, q)(s, \sigma)$ finden, mit der Eigenschaft, daß sie bis auf den Faktor h mit dem Kern $K(s, \sigma)$ identisch wird, wenn man in ihr für p und q Funktionen einsetzt, die den Bewegungsgleichungen und der Quantenbedingung genügen.“

[1]) Eigentlich müßte auf der rechten Seite der Gleichung (21) noch + const stehen. Man kann aber die Energieniveaus W_i, die ja nur bis auf eine additive Konstante bestimmt sind, so normieren, daß dieses Glied gleich 0 wird.

Variieren wir vorerst die Funktion p. Dann ist

$$\delta I = \int \delta p(s, \tau)\left(Kq - qK - \frac{\partial H}{\partial p}\right)(\tau, s)\, d\tau. \tag{27}$$

Variieren wir andererseits die Funktion q. Hier müssen wir in den ersten zwei Gliedern eine zyklische Vertauschung vornehmen und finden dann:

$$\delta I = \int \delta q(s, \tau)\left(pK - Kp - \frac{\partial H}{\partial q}\right)(\tau, s)\, d\tau. \tag{28}$$

Soll das δI bei beliebigen δp und δq verschwinden, so müssen offenbar ihre Faktoren unter dem Integralzeichen identisch verschwinden, und wir finden also als bestimmende Gleichungen für die Funktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ folgende Integralgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} (Kq - qK)(s, \sigma) &= \frac{\partial H}{\partial p}(s, \sigma), \\ (Kp - pK)(s, \sigma) &= -\frac{\partial H}{\partial q}(s, \sigma). \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

4. Die Quantenbedingung. Außer den dynamischen Grundgleichungen gehört noch die Quantenbedingung zu den wesentlich konstituierenden Bestandteilen der neuen Theorie. Sie lautet nach Born-Jordan [siehe Gleichung (38) auf S. 871]:

$$\mathbf{p}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{p} = \frac{h}{2\pi i}\mathbf{1}.$$

Um sie auf die integrale Form zu bringen, brauchen wir nur die der Einheitsmatrix $\mathbf{1}$ entsprechende Funktion $E(s, \sigma)$ aufzusuchen. Die Einheitsmatrix enthält in der Diagonale lauter 1, sonst überall 0, es korrespondiert ihr also folgende Funktion:

$$E(s, \sigma) = \sum \varphi^i(s)\, \varphi^i(\sigma). \tag{30}$$

Es ist dies der sogenannte „Einheitskern".

Der Born-Jordanschen Quantenbedingung entspricht also bei uns folgende Integralgleichung:

$$(pq - qp)(s, \sigma) = hE(s, \sigma). \tag{31}$$

Vom Faktor $2\pi i$ haben wir uns nämlich schon bei der Definition der „punktierten" Funktion frei gemacht.

Der Einheitskern zeigt nun folgendes merkwürdige Verhalten. Er verschwindet überall, wo $\sigma \neq s$ ist. Er wird in dem Punkt $\sigma = s$ unendlich, und zwar so, daß

$$\lim_{\varepsilon = 0} \int E(s, s + \varepsilon)\, d\varepsilon = 1 \tag{32}$$

wird. Also haben wir für die Funktion $pq - qp$:

$$(pq - qp)(s, \sigma) = 0, \quad \text{wenn } \sigma \neq s, \tag{33}$$
$$= \infty, \quad \text{„} \quad \sigma = s.$$

Wir ersehen daraus, daß die Funktionen p und q nicht überall im ganzen Gebiet endlich bleiben können, da sonst auch ihre Produkte pq und qp überall endlich wären und kommen so zur folgenden interessanten Konsequenz: Wenn die Funktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ überall endlich bleiben sollen, so kann die Born-Jordansche Quantenbedingung nicht mit voller Schärfe, sondern nur mit beliebiger Annäherung gültig sein.

Die Aussage der Gleichung (31) können wir nämlich praktisch äquivalent auch durch die folgende ersetzen. Wir betrachten die Funktion $(pq - qp)(s, \sigma)$ in ihrer Abhängigkeit vom Punkt σ, indem wir dem Punkt s eine fixe Lage geben. Es soll dann die fragliche Funktion im ganzen Gebiet verschwinden, mit Ausnahme einer sehr kleinen Kugel, die um den Punkt s geschlagen wird. Innerhalb dieser Kugel soll sie den konstanten Wert h/ε annehmen, wenn ε das Volumen der Kugel bedeutet. In dieser Formulierung ist die Born-Jordansche Quantenbedingung nur näherungsweise erfüllt, aber die Funktionen p und q brauchen jetzt nirgends ins Unendliche zu wachsen [1]).

Übrigens läßt sich auch die „scharfe“ Born-Jordansche Quantenbedingung in einer Form aussprechen, in der das singuläre Verhalten des Einheitskerns umgangen wird. Wir führen zu diesem Zweck eine Multiplikation mit dem Kern $K(s, \sigma)$ aus und erhalten dann die Quantenbedingung in Form folgender Integralgleichung:

$$(Kpq - Kqp)(s, \sigma) = hK(s, \sigma). \tag{34}$$

5. Vergleich der feldmäßigen Darstellung mit der matrizenmäßigen. Infolge der gegenseitig eindeutigen Beziehung, die zwischen den Matrizen und den in unserer Darstellung benutzten Kernfunktionen bestehen, ist es für die formale Behandlung der Probleme durchaus gleichgültig, ob man die Grundgleichungen in Form von Integralgleichungen hinschreibt, wie wir es hier getan haben, oder ob man unmittelbar die aufbauenden Koeffizienten zum Ausgangspunkt wählt und die entsprechenden Matrizengleichungen in Anwendung bringt. Je nach Art des mathematischen Problems dürfte die eine oder die andere Darstellung vorzuziehen sein. Für das prinzipielle Verständnis der Quanten-

[1]) Siehe aber eine andere Schwierigkeit der Quantenbedingung im „Nachtrag“ II, S. 827.

probleme dagegen beobachten wir zwischen den beiden Auffassungen dennoch in einer Beziehung einen wesentlichen Unterschied. Bei der matrizenmäßigen Darstellung wird das Problem vollständig determiniert, wenn eine bestimmte Hamiltonsche Funktion gegeben ist. Das genügt zur Berechnung der Matrizen p und q, zu denen allerdings noch die Werte W_i hinzukommen. Auch diese werden aber festgelegt, wenn man noch die Quantenbedingung zur Hilfe nimmt. Bei der feldmäßigen Darstellung konnten wir ebenfalls von einem Hamiltonschen Prinzip als Wirkungsprinzip ausgehen. In dieses Prinzip fließt aber außer der Hamiltonschen Funktion als wesentlich konstituierender Bestandteil auch noch ein symmetrischer Kern $K(s, \sigma)$ ein. Dieser Kern muß von außen her in das Problem hineingebracht werden; das Hamiltonsche Prinzip und die aus ihm folgenden dynamischen Gleichungen können lediglich nur zur Bestimmung der Funktionen p und q, die bei Ausführung der Variation als die unbekannten Funktionen gelten, dienen, während der Kern $K(s, \sigma)$ a priori fest gegeben sein muß. Hier wird also das Problem erst dadurch determiniert, daß man außer der Form der Hamiltonschen Funktion auch noch den Kern $K(s, \sigma)$ angibt. Für die matrizenmäßige Auffassung kommt es allein auf die Eigenwerte dieses Kernes an, während das zu ihm gehörende orthogonale Eigenfunktionensystem vollständig unbestimmt bleibt. Es liegt dies an der Eigenart der erhaltenen Integralgleichungen, die nämlich auch für einen anderen Kern mit anderen Eigenfunktionen — jedoch ohne Veränderung der Eigenwerte — invariant bestehen bleiben, wenn man die dem neuen Kern entsprechenden Funktionen p und q aus den früheren Entwicklungskoeffizienten a_{ik} im Sinne der Gleichung (3) zusammenbaut, wobei man nur die früheren Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$, $\varphi^k(\sigma)$ durch die neuen ersetzen muß. Betrachtet man das orthogonale Funktionensystem $\varphi^i(s)$ gewissermaßen als „Koordinaten“ des Kernes, so könnte man sagen, daß unsere Gleichungen beliebigen „orthogonalen Koordinatentransformationen“ gegenüber invariant bleiben. Man kann also aus den Matrizengleichungen niemals etwas über die aufbauenden Funktionen $\varphi^i(s)$ aussagen.

Daraus ergibt sich für die prinzipielle Bewertung der beiden Auffassungen folgendes Bild. Sind alle physikalischen Tatsachen von der Beschaffenheit, daß sie uns prinzipiell immer nur die Koeffizienten der Matrizen liefern können, so gebührt der matrizenmäßigen Darstellung der Vorzug (wenigstens vom positivistischen Standpunkt aus!), weil sie kein prinzipiell unerreichbares Element in die Beschreibung der Tatsachen hineinbringt. Die Sachlage ändert sich aber, wenn dem Kern eine physi-

kalische Bedeutung zukommt. In diesem Falle muß die feldmäßige Darstellung als die adäquatere gelten; weil die matrizenmäßige Formulierung insofern weniger liefert, als sie nur die Eigenwerte des Kernes geben kann, das System der Eigenfunktionen aber unbestimmt läßt.

Trifft die zweite Alternative zu, so muß der Kern auf irgend einem Wege — z. B. durch eine Differentialgleichung — schon im voraus gegeben sein. Das müßte sich aber dann jedenfalls nicht nur auf seine Eigenfunktionen, sondern auch noch auf seine Eigenwerte beziehen. Die dynamischen Gleichungen würden nun zur Bestimmung der Funktionen p und q dienen und damit wäre das Problem bereits gelöst. Das Einsetzen der Lösung in die Quantenbedingung würde lediglich zu einer Identität führen. In dieser Auffassung hat also die Quantenbedingung gar nicht als ein ergänzendes Seitenstück zu den dynamischen Gleichungen zu gelten, sondern sie tritt gewissermaßen als eine innere Eigenschaft des Kernes auf. Und zwar handelt es sich um eine bloße Eigenschaft der Eigenwerte, derart, daß diese Beziehung auch zu ihrer Berechnung dienen kann, obwohl sie von einer ganz anderen, wenn auch vorerst noch unbekannten Seite her definiert sind.

Daß diese Auffassung nicht ungerechtfertigt ist, erkennt man auch folgendermaßen. Die „Bewegungsgleichungen" bilden eine zweifach unendliche Mannigfaltigkeit zur Bestimmung der Matrizen $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$, entsprechend den ∞^2 Gliedern dieser Matrizen. Dabei treten in ihnen auch die Eigenwerte λ_i (oder die eng mit diesen zusammenhängenden Größen W_i) auf, die eine einfach unendliche Zahlenfolge bilden. Man bekommt also gewissermaßen die p_{ik} und q_{ik} als Funktionen der λ_i. Nun kommt die Quantenbedingung, um die Größen λ_i festzusetzen. Und in der Tat bedeutet die Quantenbedingung eine nur einfach unendliche Folge von Gleichungen, da die Matrix $\boldsymbol{pq}-\boldsymbol{qp}$ bereits infolge der Bewegungsgleichungen eine Diagonalmatrix ist, und die Quantenbedingung lediglich den Wert der Diagonalglieder festlegt.

In der feldmäßigen Formulierung der neuen Mechanik erscheint ein skalares Feldintegral als oberstes Wirkungsprinzip und entspricht in dieser Beziehung vollständig dem, was wir von jeder Feldtheorie her gewohnt sind. Auch das Auftreten einer Kernfunktion $K(s, \sigma)$ ist noch nicht als eine prinzipiell neue Erscheinung zu betrachten, die nicht ihre natürliche Interpretation finden könnte. Denken wir uns z. B. den Fall, daß die Ladungsverteilung bzw. die Stromdichteverteilung im elektromagnetischen Felde aus einem Wirkungsprinzip bestimmt werden soll, in das auch noch das elektromagnetische Vektorpotential mit hineinfließt. Es muß dann



dieses Potential mit Hilfe eines symmetrischen Kernes aus der Ladungsverteilung quellenmäßig dargestellt werden. Der Kern wird dabei durch die Feldgleichungen konstituiert, die das Vektorpotential mit der Ladungsverteilung verknüpfen. — In einer Untersuchung des Verfassers über das Wirkungsprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie[1]) tritt in der Wirkungsfunktion ebenfalls ein aufbauender symmetrischer Kern auf. Betrachtet man nämlich die Materie als den eigentlichen Ursprung des Feldes, so müssen die Krümmungskomponenten als die primär zu variierenden Funktionen gelten, und es muß die Variation des metrischen Fundamentaltensors g_{ik} auf die Variation der R_{ik} zurückgeführt werden, wieder mit Hilfe einer quellenmäßigen Feldintegration. Auch hier sind es die Feldgleichungen, die den aufbauenden Kern determinieren.

Allerdings handelt es sich hier nicht um einen skalaren, sondern um einen „tensoriellen Kern", der von beiden Punkten des Gebietes: s und σ, in einer tensoriellen Art abhängt. Beim elektromagnetischen Problem handelt es sich in ähnlicher Weise um einen „vektoriellen Kern". Die allgemeinen Grenzen der hier dargelegten Theorie sind aber so weit gesteckt, daß sie sich unmittelbar auch auf vektorielle oder beliebige tensorielle Kerne übertragen läßt. Es müssen dann auch die gesuchten Funktionen p und q Kerne von derselben Beschaffenheit bedeuten.

Nehmen wir z. B. den Fall eines vektoriellen Kernes. Wir bezeichnen ihn mit $K_\alpha(s, \sigma)_\beta$, wobei der Index α zum Punkt s, der Index β zum Punkt σ gehören soll, um anzudeuten, daß die Abhängigkeit von beiden Punkten eine vektorielle ist. Die Symmetriebedingung lautet jetzt:

$$K_\alpha(s, \sigma)_\beta = K_\beta(\sigma, s)_\alpha \tag{35}$$

Zu einem solchen Kern gehört ein unendliches System von „Eigenvektoren", und es kann nun irgend eine „vektorielle Kernfunktion" $f_\alpha(s, \sigma)_\beta$ nach den Eigenvektoren entwickelt werden, analog zu Gleichung (3), im Sinne folgender Darstellung:

$$f_\alpha(s, \sigma)_\beta = \sum a_{ik}\, \varphi^i(s)_\alpha\, \varphi^k(\sigma)_\beta. \tag{36}$$

[Für die Eigenvektoren haben wir die Bezeichnung $\varphi^i(s)_\alpha$ gewählt.] Zwischen Matrizen und Kernfunktionen besteht also auch hier wieder eine eindeutige Zuordnung. Der „Diagonalsummenbildung" entspricht jetzt folgendes Feldintegral:

$$\int f_\mu(s, s)_\nu\, g^{\mu\nu}\, ds, \tag{37}$$

---

[1]) ZS. f. Phys. 32, 163, 1925.

wenn g_{ik} den metrischen Fundamentaltensor bedeutet. Über die Indizes μ und ν muß dabei summiert werden. Das „Feldprodukt" zweier Funktionen ist folgendermaßen zu bilden:

$$h_{\alpha}(s, \sigma)_{\beta} = \int f_{\alpha}(s, \tau)_{\mu}\, g_{\nu}(\tau, \sigma)_{\beta}\, g^{\mu\nu}\, d\tau. \tag{38}$$

Die dynamischen Grundgleichungen und die Quantenbedingung ergeben sich wieder in Form von Integralgleichungen, die aber jetzt zur Klasse der „vektoriellen" oder im allgemeinen „tensoriellen Integralgleichungen" gehören, wie dieselben vom Verfasser bei einer anderen Gelegenheit untersucht wurden [1]). Die allgemeine Theorie läßt sich also auch auf vektorielle oder tensorielle Felder ohne jede Schwierigkeit ausdehnen.

Das, was in der neuen Theorie eigentümlich anmutet und von unseren gewohnten Anschauungen abweicht, ist der Umstand, daß die durch das Wirkungsprinzip zu bestimmenden Funktionen keine Funktionen im gewöhnlichen Sinne sind, sondern sogenannte „Kernfunktionen", die von zwei Punkten des Gebietes abhängen. Wie das physikalisch zu verstehen ist, darüber läßt sich vorerst gar nichts sagen [2]) und erst die weitere Verfolgung des Problems wird uns über die Zuordnung der vorerst rein formalen Theorie zur Welt der Erscheinungen nähere Aufschlüsse geben können. Soviel glauben wir aber doch aus der Möglichkeit, die ganze Theorie mit unseren feldmäßigen Vorstellungen in volle Übereinstimmung zu bringen, folgern zu dürfen, daß die Modifikationen, die wir an unseren klassischen Anschauungen vorzunehmen haben, um zum Verständnis der Quantenprobleme zu gelangen, auf einer ganz anderen Linie liegen müssen, als daß sie etwa durch den Gegensatz zwischen Kontinuum und Diskontinuum zu charakterisieren wären und daß die Lösung des Quantengeheimnisses kaum irgend etwas mit einer quantenmäßigen Umdeutung der Geometrie oder der Infinitesimalrechnung zu tun haben dürfte.

---

[1]) „Über tensorielle Integralgleichungen", Math. Ann. **95**, 143, 1925.

[2]) Es muß aber bemerkt werden, daß die Kernfunktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ dem dynamischen System als Gesamtheit aller möglichen Zustände zugeordnet sind, während ein bestimmter wiklicher Quantenzustand durch die gewöhnlichen Feldfunktionen $p_i(s)$ und $q_i(s)$ charakterisiert wird, die aus den aufbauenden Kernen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ durch folgende Feldintegration hervorgehen:

$$\left.\begin{aligned} p_i(s) &= \int p(s, \sigma)\, \varphi^i(\sigma)\, d\sigma, \\ q_i(s) &= \int q(s, \sigma)\, \varphi^i(\sigma)\, d\sigma. \end{aligned}\right\}$$

Zu jeder Eigenfunktion $\varphi^i(s)$ gehört also ein bestimmter Quantenzustand des Systems.

Nachtrag bei der Korrektur.

I. Verallgemeinerter Zusammenhang zwischen einer Matrix und einer Kernfunktion. Den Zusammenhang zwischen einer Matrix $\mathfrak{a}$ und einer Kernfunktion $f(s, \sigma)$ haben wir durch ein orthogonales Funktionensystem $\varphi^i(s)$ hergestellt im Sinne der Formel (3). Die Theorie läßt aber eine wesentliche Verallgemeinerung zu, die geeignet erscheint, in die obwaltenden Verhältnisse einen tieferen Einblick zu gewähren und außerdem den Vorzug hat, die Sonderstellung der symmetrischen Kerne aufzuheben, bzw. ihre speziellen Eigenschaften auch auf allgemeine Kerne zu übertragen.

Außer dem einen Funktionensystem $\varphi^i(s)$ wollen wir noch ein zweites System $\psi_i(s)$ ins Auge fassen. (Wir werden später sehen, warum es zweckmäßig ist, den Index i einmal hoch, einmal tief zu setzen.) Wir bezeichnen die Elemente der Matrix $\mathfrak{a}$ mit a_i^k und definieren nun die ihr zugeordnete Funktion $f(s, \sigma)$ folgendermaßen:

$$f(s, \sigma) = \sum a_i^k \varphi^i(s)\, \psi_k(\sigma). \tag{39}$$

Die Funktionen $\varphi^i(s)$ und $\psi_i(s)$ brauchen jetzt nicht untereinander orthogonal zu sein. Damit aber den Matrizenoperationen auch jetzt dieselben Feldintegrale entsprechen, wie wir sie oben festgesetzt haben (siehe Kap. 2), müssen die beiden Funktionensysteme folgendermaßen miteinander „gekoppelt“ sein:

$$\left.\begin{aligned} \int \varphi^i(s)\, \psi_k(s)\, ds &= 0 \quad (i \neq k) \\ \int \varphi^i(s)\, \psi_i(s)\, ds &= 1 \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Sind die beiden Systeme identisch, so gehen diese Gleichungen offenbar in die bekannten Orthogonalitäts- und Normierungsbeziehungen für das einzige System $\varphi^i(s)$ über.

Die Verallgemeinerung, die wir hier vorgenommen haben, führt von der Eigenfunktionentheorie symmetrischer Kerne hinüber zur entsprechenden Theorie bei allgemeinen unsymmetrischen Kernen. Haben wir einen Kern $K(s, \sigma)$, für den die Symmetriebedingung $K(s, \sigma) = K(\sigma, s)$ nicht gilt, so kann man außer dem einen Eigenfunktionensystem $\varphi^i(s)$ — welches also durch die Gleichungen

$$\varphi^i(s) - \lambda_i \int K(s, \sigma)\, \varphi^i(\sigma)\, d\sigma = 0 \tag{41}$$

definiert ist — noch ein zweites bilden, das zum „transponierten“ Kern

$$K'(s, \sigma) = K(\sigma, s)$$

gehören soll:

$$\psi_i(s) - \lambda_i \int K(\sigma, s)\, \psi_i(\sigma)\, d\sigma = 0. \tag{41'}$$

Die Eigenwerte λ_i sind in beiden Fällen dieselben. Man kann leicht zeigen, daß die zu zwei verschiedenen Eigenwerten λ_i und λ_k gehörenden Funktionen φ^i und ψ_k durch die Beziehung

$$\int \varphi^i(s)\, \psi_k(s)\, ds = 0$$

miteinander verbunden sind. Die noch freibleibende Normierung können wir dann durch die Gleichung

$$\int \varphi^i(s)\, \psi_i(s)\, ds = 1$$

vornehmen, wobei allerdings der eine von den zwei Normierungsfaktoren noch beliebig zu wählen ist. Wir erkennen aus den letzten zwei Gleichungen, daß die für unsere Zwecke in Frage kommenden Funktionen $\varphi^i(s)$ und $\psi_i(s)$ nichts anderes sind, wie die zwei Reihen von Eigenfunktionen, die zu einem allgemeinen Kern $K(s, \sigma)$ gehören.

Wir hatten schon oben darauf hingewiesen, daß für die matrizenmäßige Formulierung der Theorie es durchaus gleichgültig bleibt, aus welchen Eigenfunktionen der symmetrische Kern $K(s, \sigma)$ aufgebaut ist, nur seine Eigenwerte λ_i sind für diese Darstellung von Bedeutung. Dasselbe können wir nun auch von unserem allgemeinen Kern sagen. Wir dürfen also von dem Funktionensystem $\varphi^i(s)$ zu einem neuen System $\bar{\varphi}^i(s)$ übergehen, indem wir etwa setzen:

$$\bar{\varphi}^i(s) = \sum \alpha^i_m\, \varphi^m(s). \tag{42}$$

In analoger Weise transformieren wir gleichzeitig auch die Funktionen $\psi_i(s)$:

$$\bar{\psi}_i(s) = \sum \beta^m_i\, \psi_m(s). \tag{42'}$$

Damit aber nun die Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen (40) auch im neuen System erfüllt bleiben, müssen, wie leicht ersichtlich, zwischen den α- und β-Größen folgende Bedingungsgleichungen bestehen:

$$\left.\begin{aligned} \sum_m \alpha^i_m\, \beta^m_k &= 0 \quad (i \neq k) \\ \sum_m \alpha^i_m\, \beta^m_i &= 1 \end{aligned}\right| \tag{43}$$

Daraus folgt sofort, daß der Ausdruck $\sum \varphi^i(s)\, \psi_i(s)$ eine Invariante der Transformation ist:

$$\sum \bar{\varphi}^i(s)\, \bar{\psi}_i(s) = \sum \varphi^i(s)\, \psi_i(s). \tag{44}$$

Dieses Resultat können wir auch in folgender Form aussprechen: Wenn wir von einem Eigenfunktionensystem durch eine lineare Transformation zu einem anderen übergehen, so transformiert sich die eine, bzw. andere Reihe von Eigenfunktionen wie die kovarianten, bzw. kontravarianten Komponenten eines Vektors in einem unendlich vieldimensionalen Raume.

Dadurch rechtfertigt sich in der Tat die Unterscheidung der beiden Funktionensysteme $\varphi^i(s)$ und $\psi_i(s)$ durch Hoch- bzw. Tiefstellung des Index und wir wollen die Funktionen φ^i als die „kontravarianten", die Funktionen ψ_i als die „kovarianten Funktionen" bezeichnen[1]). Dementsprechend erscheinen dann die Elemente a_i^k der Matrix als die gemischten Komponenten eines Tensors zweiter Ordnung in einem unendlich vieldimensionalen Raume.

Durch den Übergang zu nicht-symmetrischen Kernen sind wir nun nicht mehr an orthogonale Transformationen allein gebunden, (bei denen die Unterscheidung zwischen kovariant und kontravariant belanglos wird), es stehen uns vielmehr jetzt allgemeine lineare Transformationen zur Verfügung und wir können auch einen nicht-symmetrischen Kern durch eine „Hauptachsentransformation" in die orthogonale Form bringen. Dabei treten gerade die Eigenfunktionen des Kernes in Wirkung. Wir haben als Verallgemeinerung der bei symmetrischen Kernen geltenden „Bilinearformel" folgende Beziehung:

$$K(s, \sigma) = \sum \frac{\varphi^i(s)\,\psi_i(\sigma)}{\lambda_i}. \tag{45}$$

Will man eine Funktion $f(s)$ nach den kontravarianten Funktionen eines nicht-symmetrischen Kernes entwickeln — vorausgesetzt, daß diese Entwicklung überhaupt möglich ist —, so gilt folgende Formel:

$$f(s) = \sum \left(\int f(\sigma)\,\psi_i(\sigma)\,d\sigma\right) \varphi^i(s). \tag{46}$$

Ganz analog gebaut ist die Formel, die die Entwicklung nach den kovarianten Funktionen angibt.

Die in der Quantenmechanik auftretenden Funktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ haben die Eigenschaft, bei Vertauschung von s und σ in den konjugiert komplexen Wert überzugehen. Bei solchen Kernen sind die kovarianten Eigenfunktionen einfach die kontravarianten mit komplex konjugiertem Werte. Die Eigenwerte solcher Kerne sind immer reell.

---

[1]) Von einer Maßbestimmung ist hier nicht die Rede. Es bleibt sich gleich, welche Reihe wir als kovariant bzw. als kontravariant bezeichnen; nur ihre gegenseitige Transformation steht im Verhältnis kovariant zu kontravariant zueinander.



II. Zur Quantenbedingung. Die Methoden der Integralgleichungstheorie weisen von Anfang an die charakteristische Eigentümlichkeit auf, unendliche Matrizen als Grenzfälle von endlichen zu betrachten und sie durch solche sukzessive zu approximieren. Auch für unsere Theorie wird eine solche endliche Approximation durchführbar sein, wenn der Kern $K(s, \sigma)$ die Eigenschaft hat, daß in seiner Bilinearentwicklung die Glieder von irgend einem hohen λ_n an praktisch zu vernachlässigen sind. Das ist in der Tat immer der Fall, wenn die Bilinearreihe gleichmäßig konvergiert. Hierzu ist jedenfalls erforderlich, daß die λ_n von irgend einem hohen n angefangen gleichmäßig gegen Unendlich streben sollen. Da, wie wir sahen, die Reziproken der λ_i (von einem universellen Faktor abgesehen) nichts anderes sind, als die Energieniveaus der einzelnen Quantenzustände, bedeutet diese Bedingung also, daß die Terme W_i für große Quantenzahlen gegen Null streben müssen. Das finden wir in den Spektralserien, wo die W_n von der Größenordnung $\frac{1}{n^2}$ sind, auch in der Tat erfüllt. Bei dem von Heisenberg und Born-Jordan behandelten Beispiel des linearen Oszillators hingegen treten ganz andere Verhältnisse auf. Hier wachsen die Energieniveaus für große Quantenzahlen ins Unendliche. Unter solchen Umständen läßt sich aber überhaupt kein Kern $K(s, \sigma)$ konstruieren, der das System in seiner Gesamtheit charakterisieren könnte. Die hier sich offenbarende mathematische Schwierigkeit dürfte kaum einer Unangemessenheit der Methode zuzuschreiben sein, — sie wird vielmehr auf eine auch vom physikalischen Standpunkt aus gerechtfertigte Unzulänglichkeit hinweisen. Unendlich große Energieniveaus sind jedenfalls auch physikalisch sinnlos. Hier sehen wir aber, daß wir auch beliebig ins Unendliche wachsende Energieniveaus ausschalten müssen. Wo wir eine Grenze des Systems zu setzen haben, ist a priori nicht einzusehen [1], aber auch praktisch belanglos. Auf was es prinzipiell ankommt, ist vielmehr folgendes. Es ist für die neue Quantenmechanik charakteristisch, daß sie die einzelnen Quantenzustände nicht unabhängig voneinander determiniert, sondern das dynamische System als Ganzes festlegt. Die Quantenzustände sind gewissermaßen „gekoppelt" untereinander. Es ist aber sehr plausibel anzunehmen, daß diese Kopplung schließlich umso schwächer wird, je weiter die Quantenzahlen auseinanderliegen. D. h.

[1]) In einem sphärisch geschlossenen Raume wird diese Grenze schon durch die endliche Ausdehnung des Systems bedingt.

wir werden annehmen dürfen, daß die Quantenzustände mit hohen Quantenzahlen die Zustände niedriger Ordnung nicht mehr wesentlich beeinflussen. Dann muß es aber möglich sein, eine asymptotische Darstellung des Systems mit beliebiger Näherung auch dann zu bekommen, wenn wir alle Größen, die für die sehr hohen Quantenzustände charakteristisch sind, überhaupt weglassen. Das bedeutet aber gerade eine Approximation eines unendlichen Systems von Elementen durch ein endliches System von solcher Natur, wie wir es auch vom mathematischen Standpunkt aus anzustreben haben.

Nun sind ja die „Bewegungsgleichungen" an und für sich schon von der Beschaffenheit, daß es ganz gleichgültig ist, ob wir endliche oder unendliche Matrizen voraussetzen. Wir brauchen nur das Eigenfunktionensystem des Kernes $K(s, \sigma)$ von irgend einem Index n angefangen abzubrechen, dann enthalten auch die Matrizen p_i^k und q_i^k keine Elemente, deren i oder k über n hinausgehen würde.

Wenn wir aber zur Formulierung der Quantenbedingung kommen, so stoßen wir auf eine Schwierigkeit. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß die „scharfe" Born-Jordansche Quantenbedingung mit überall endlich bleibenden p- und q-Funktionen nicht zu vereinbaren ist. Für die asymptotische Annäherung durch endlich viele Entwicklungsglieder würde aber aus diesem Umstand noch keine Schwierigkeit erwachsen. Man könnte ja auch für endliche $\boldsymbol{p}_n$ und $\boldsymbol{q}_n$ Matrizen die Quantenbedingung in der Form:

$$\frac{1}{h}(\boldsymbol{p}_n \boldsymbol{q}_n - \boldsymbol{q}_n \boldsymbol{p}_n) = \boldsymbol{1} \tag{47}$$

hinschreiben. Das würde aber sofort zu einem Widerspruch führen, wie er sich besonders deutlich zeigt, wenn man etwa vorerst durch eine Hauptachsentransformation die Matrix $\boldsymbol{q}_n$ in die Orthogonalform bringt. Dann stehen nämlich auf der linken Seite in der Diagonale notwendigerweise lauter Nullen, während die rechte Seite lauter 1 fordern würde.

In der Tat ist ja der Widerspruch nicht zu vermeiden, da die Diagonalsumme auf der linken Seite verschwinden muß, gilt doch unter allen Umständen für das Feldintegral

$$\int (p\,q - q\,p)(s, s)\,d s = 0. \tag{48}$$

Auf der rechten Seite hingegen ergibt sich n, wenn n die Anzahl der Reihen und Kolonnen der approximierenden Matrizen $\boldsymbol{p}_n$ und $\boldsymbol{q}_n$ bezeichnet.

Um diesen Widerspruch zu heben, versuchen wir, die Verhältnisse etwa am Beispiel des harmonischen Oszillators aufzuklären. Setzen wir

hier für p_i^k und q_i^k die von Heisenberg oder von Born-Jordan gefundenen Werte in die endliche Matrix mit $i, k \leqq n$ ein, so finden wir, daß bei Bildung der Produktdifferenz $\frac{1}{h}(p_n q_n - q_n p_n)$ in der Diagonale überall 1 zu stehen kommt, jedoch mit Ausnahme des untersten (n-ten) Elementes, an dessen Stelle $1 - n$ steht. Die Diagonalsumme wird durch dieses letzte Glied in der Tat auf Null gebracht. Man könnte also geneigt sein, aus diesem Beispiel schließend der Quantenbedingung folgende Form zu geben:

$$\frac{1}{h}(p\,q - q\,p)(s, \sigma) = \lim_{n \to \infty}\left[\left(\sum_{i=1}^{n} \varphi^i(s)\,\psi_i(\sigma)\right) - n\,\varphi^n(s)\,\psi_n(\sigma)\right]. \quad (49)$$

Diese Formulierung ist aber offenbar gänzlich unbefriedigend, da dabei ein Quantenzustand — nämlich der n-te — gegenüber allen anderen ausgezeichnet würde, und zwar in einem unverhältnismäßig starkem Maße.

So stellt sich also folgende Frage ein: Wie müßte die Born-Jordansche Quantenbedingung ohne Bevorzugung irgend eines Quantenzustandes so abgeändert werden, daß eine sukzessive Approximation des unendlichen Systems durch endliche Systeme ermöglicht würde — die Diagonalsumme der fraglichen Matrix also nicht gegen Unendlich, sondern gegen Null strebte?

Auf diese Frage kann naturgemäß im jetzigen Stadium der Untersuchung, wo uns der innere Geist der vorerst rein formal entwickelten Gleichungen noch gänzlich unbekannt ist, keine befriedigende Antwort erteilt werden. Wir möchten nur an einem Beispiel wenigstens die prinzipielle Möglichkeit zu einer Modifikation von der verlangten Art zeigen. Wir erinnern an eine elementare trigonometrische Summenformel [1]):

$$\frac{1}{2} + \sum_{1}^{n} \cos n\,x = \frac{\sin\left(n + \frac{1}{2}\right)x}{2 \sin \frac{1}{2} x}.$$

Setzen wir $x = \frac{\pi}{n + \frac{1}{2}}$, so verschwindet die Summe auf der linken Seite. Wir brauchen also auf der rechten Seite der Gleichung (47) in der Diagonale an Stelle von 1 nur die Größen:

$$\frac{1}{2n} + \cos \frac{k\pi}{n + \frac{1}{2}} \qquad (k = 1, 2, \ldots, n)$$

---

[1]) Siehe z. B. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik 1, 48. Berlin, Springer, 1924.

der Reihe nach einzusetzen, um eine Formulierung der Quantenbedingung zu gewinnen, die für endliche Systeme keinen Widerspruch enthält. Dabei kann n immer so hoch gewählt werden, daß die Abweichung von der Born-Jordanschen Formulierung bis zu beliebig hohen Gliedern k beliebig klein bleibt.

Die Anführung dieses Beispiels, dem ein innerer Wahrheitswert sicher nicht zukommt, sollte nur den Zweck verfolgen, darauf hinzuweisen, daß die hier vorhandene Schwierigkeit zumindest prinzipiell nicht unlösbar ist.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, Dezember 1925.

Über den Elektronendrehimpuls rotierender Moleküle[1]).

Von **Hans Lessheim** in Breslau.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 6. November 1925.)

Das Verhalten rotierender Moleküle mit einem Elektronenimpulsmoment im elektrischen Felde, speziell die Ablenkung eines Molekülstrahles im inhomogenen Felde, wird betrachtet und bis zur zweiten Näherung berechnet. Ferner wird versucht, den Abfall der Rotationswärme des Wasserstoffs unter Berücksichtigung des Elektronendrehimpulses zu verfolgen; doch führt keine der so berechneten neun Kurven zu einem befriedigenden Ergebnis.

In der Theorie der Bandenspektren und bei den damit zusammenhängenden Problemen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Existenz eines — möglicherweise auch entgegen den Regeln der klassischen Mechanik für sich konstanten — inneren Impulsmoments der Molekel anzunehmen, das sich als resultierender Drehimpuls der Elektronenbewegung deuten läßt[2]), und für das deshalb der Name „Elektronendrehimpuls“ geprägt wurde. Für die Rotationsenergie der zweiatomigen Molekel (Hantelmodell) ergab sich der Ausdruck[3])

$$E_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \varrho\right)^2, \tag{1}$$

wo A das Trägheitsmoment senkrecht zur Figurenachse,

$$J = \frac{m h}{2\pi}$$

der gesamte Rotationsimpuls und

$$S_1 = \frac{\varrho h}{2\pi}, \qquad S_3 = \frac{\sigma h}{2\pi}$$

die Komponenten des Elektronendrehimpulses senkrecht und parallel zur Figurenachse sind. Dabei ist die Form der Darstellung von S_1 und S_3 nur aus Symmetriegründen so gewählt: ϱ und σ brauchen daher nicht ganzzahlig zu sein, und es ist lediglich zu beachten, daß

$$|\sigma| \leqq m$$

sein muß[4]).

---

[1]) Auszug aus der Breslauer Dissertation.

[2]) Vgl. z. B. M. Born und W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **74**, 1, 1924.

[3]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923; Naturwissensch. **12**, 1054, 1924; H. A. Kramers und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **13**, 351, 1923.

[4]) H. A. Kramers und W. Pauli, l. c., S. 356.

Zur Prüfung der Frage des Elektronendrehimpulses stehen vor allem die Bandenspektra selbst zur Verfügung; und hier hat, soweit experimentelles Material vorlag, die Anwendung der Gleichung (1) den erwarteten Erfolg gehabt [1]). Für ϱ ergab sich dabei in nahezu sämtlichen Fällen der Wert $\pm {}^1/_2$, während gelegentlich auch $\pm {}^1/_4$ vorkam.

Weitere Möglichkeiten zur Behandlung dieser Frage bieten sich durch den Starkeffekt der rotierenden Molekel und durch die Untersuchung des Abfalls der Rotationswärme des Wasserstoffs. Mit diesen beiden Effekten werden wir uns im folgenden beschäftigen.

1. Der Versuch, den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf das Rotationsspektrum theoretisch zu behandeln, ist zuerst von Hettner [2]) unternommen worden. Das von ihm benutzte Modell ist eine starre Hantel; eine Berücksichtigung des Elektronendrehimpulses kommt naturgemäß hier noch nicht in Betracht. Versteht man unter F die Feldstärke, unter δ das elektrische Moment des Dipols, das in der Richtung der Hantelachse liegend angenommen wird, und unter $\varDelta E$ den Energiezuwachs infolge der Feldwirkung, so lieferte das Resultat der Rechnung einen Starkeffekt erster Ordnung

$$\varDelta E = -F\delta \qquad (2\,\mathrm{a})$$

nur für den Term $m = 0$. Für andere Werte von m war der Effekt quadratisch

$$\varDelta E = \frac{A}{4J^2} F^2 \delta^2 \left\{1 - 3\frac{M^2}{J^2}\right\}, \qquad (2\,\mathrm{b})$$

wo

$$M = \frac{\mu h}{2\pi}$$

die zu quantelnde Komponente des Gesamtdrehimpulses in der Feldrichtung ist.

Im allgemeinen, d. h. bei nicht verschwindendem Elektronendrehimpuls, ist indessen auch bei den aus Kombinationen anderer Terme resultierenden Linien ein Effekt erster Ordnung zu erwarten. Der sich ergebende Ausdruck [3])

$$\varDelta F = -F\delta \frac{M S_3}{J^2}, \qquad (2\,\mathrm{c})$$

der von S_1 unabhängig ist, gilt auch dann, wenn $S_1 = 0$ wird, während es für verschwindendes S_3 bei dem Hettnerschen Effekt zweiter Ord-

---

[1]) A. Kratzer, Münchener Habilitationsschr. 1921, Teil II (ungedruckt); Münch. Ber., math.-phys. Klasse, 1922, S. 107; Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923; ZS. f. Phys. **23**, 298, 1924; A. Kratzer und E. Sudholt, ZS. f. Phys. **33**, 144, 1925; vgl. auch das Referat von R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

[2]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **2**, 349, 1920.

[3]) H. A. Kramers und W. Pauli, l. c., S. 361.

nung bleibt. Für den allerdings hypothetischen Fall $m = 0$ kommt man aus (2c) wegen $\mu = \sigma = 0$ wieder auf (2a) zurück.

Neben der direkten Messung des Starkeffekts kann man aus ihm noch auf eine andere Weise Aufschluß über die Größe des Elektronendrehimpulses erhalten, nämlich durch einen Effekt, der zuerst von Reiche und Kallmann[1]) behandelt wurde, und der dem von Stern und Gerlach[2]) im magnetischen Felde entdeckten Effekt genau analog ist. Die zugrunde liegende Überlegung ist folgende:

Ist außer der Rotationsenergie noch eine Translationsenergie T vorhanden, so ist bei konstantem Felde die Wirkung des Starkeffekts auf die Schwerpunktskoordinaten x_i des Moleküls gleich Null. Ist dagegen F eine Funktion der x_i, so folgt aus

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i}\right) = -\frac{\partial}{\partial x_i} \Delta E,$$

daß ein in das Feld hineingeschossener Molekülstrahl, der im homogenen Felde geradlinig verläuft, im inhomogenen eine Ablenkung erfährt.

Für zweiatomige Moleküle ohne Elektronenimpulsmoment ist das Problem bereits von Reiche und Kallmann im Anschluß an die Hettnersche Arbeit behandelt worden. Dementsprechend handelt es sich dabei im wesentlichen um einen quadratischen Effekt, während wir es hier — jedenfalls solange S_3 von Null verschieden ist — mit einem linearen Effekt zu tun haben.

Wir benutzen die gleiche Anordnung wie Kallmann und Reiche. Das Feld besitze Zylindersymmetrie; es sei mithin

$$F = \frac{\varkappa}{r},$$

wo

$$\varkappa = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\ln r_2 - \ln r_1}.$$

Dabei bedeutet φ_ν das Potential in der Entfernung r_ν von der Achse.

Wird in dieses Feld parallel zur Achse in der Entfernung r_0 von ihr ein Dipol D (elektrisches Moment δ, Masse p) mit der Geschwindigkeit v hineingeschossen, so ist

$$p\frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{\varkappa\delta}{r^2}\frac{\mu\sigma}{m^2}$$

[1]) H. Kallmann und F. Reiche, ZS. f. Phys. **6**, 352, 1921.

[2]) W. Gerlach und O. Stern, Ann. d. Phys. **74**, 673, 1924; W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925, und eine größere Zahl vorhergehender Arbeiten, die dort zitiert sind.

und integriert

$$\frac{dr}{dt} = \mp \sqrt{\alpha\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right)},$$

wobei der Ausdruck

$$\frac{2\varkappa\delta\mu\sigma}{p\,m^2} = \alpha$$

gesetzt ist und das obere Vorzeichen für den Fall der Anziehung nach innen ($r < r_0$), das untere für den der Abstoßung nach außen ($r > r_0$) gilt. Man sieht, daß im ersten Falle α positiv, im zweiten negativ ist. Führt man an Stelle der Zeit t die Strecke $s = v \cdot t$ ein, die das Molekül in der Richtung parallel zur Achse durchläuft, so ergibt die nochmalige Integration

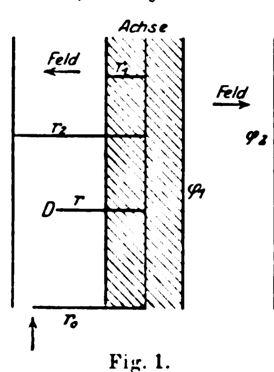


Fig. 1.

$$s = \frac{v \cdot r_0^{3/2}}{\alpha^{1/2}} \left\{ \sqrt{\frac{r}{r_0}} \sqrt{1 - \frac{r}{r_0}} + \arccos \sqrt{\frac{r}{r_0}} \right\}$$

bzw.

$$s = \frac{v \cdot r_0^{3/2}}{(-\alpha)^{1/2}} \left\{ \sqrt{\frac{r}{r_0}} \sqrt{\frac{r}{r_0} - 1} + \mathfrak{Ar\,Cof} \sqrt{\frac{r}{r_0}} \right\}$$

für den Fall der Anziehung bzw. den der Abstoßung. Wenn wir nun s derart normieren, daß

$$s = \frac{v \cdot r_0^{3/2}}{2\,|\alpha|^{1/2}} \cdot \bar{s}$$

wird, und um $\Delta r = |r_0 - r|$ als Funktion von s bzw. $\bar{s}$ in möglichst handlicher Form zu erhalten, die Parametersubstitution

$$\sqrt{\frac{r}{r_0}} = \cos\frac{\gamma}{2} = \mathfrak{Cof}\,\frac{g}{2}$$

ausführen, so ergibt sich

a) für positives α ($r < r_0$)

$$\bar{s} = \{\gamma + \sin\gamma\},$$
$$2 \cdot \frac{\Delta r}{r_0} = \{1 - \cos\gamma\}.$$

b) für negatives α ($r > r_0$)

$$\bar{s} = \{g + \mathfrak{Sin}\,g\},$$
$$2 \cdot \frac{\Delta r}{r_0} = \{\mathfrak{Cof}\,g - 1\}. \tag{3}$$

Dabei läuft der Parameter γ von 0 bis π, der Parameter g von 0 bis $+\infty$. Die hierdurch gegebene Abhängigkeit der relativen Ablenkung $\frac{\Delta r}{r_0}$ von s

wird durch die Kurven der Fig. 2 dargestellt. Die Kurve für $\alpha > 0$ ist nahe verwandt mit der Zykloide.

In der Praxis wird es darauf ankommen, nachdem man einmal die Entfernung s, d. h. die Stellung des Auffangschirms, in geeigneter Weise festgelegt hat, zu sehen, wie die „spektrale" Zerlegung des Strahles nach den Quantenzahlen erfolgt. Sind s und r_0 festgelegt, dann stellen wegen

$$\left.\begin{aligned} \bar{s} &= \left[s\sqrt{\frac{8\,|\varkappa\,\delta|}{p\,v^2\,r_0^3}}\right]\cdot\sqrt{\frac{|\mu\,\sigma|}{m^2}} \\ &= \text{const.}\,\sqrt{|\sigma|}\cdot\frac{1}{m}\sqrt{|\mu|} \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

für festes v und σ die Kurven ebensogut die Abhängigkeit der Größe $\frac{\Delta r}{r_0}$ von $\frac{1}{m}\sqrt{|\mu|}$ dar. Für jede mögliche Wertekombination von m und μ ergibt sich damit ein bestimmter Wert von $\bar{s}$ und aus (3) bzw. den Kurven in Fig. 2 eine entsprechende relative Ablenkung $\frac{\Delta r}{r_0}$. Auf der in der Entfernung s justierten Auffangplatte hat man mithin eine Art von Spektrum zu erwarten, dessen am weitesten abgelenkte „Linie" dem Werte

$$\sqrt{\frac{|\mu\,\sigma|}{m^2}} = 1$$

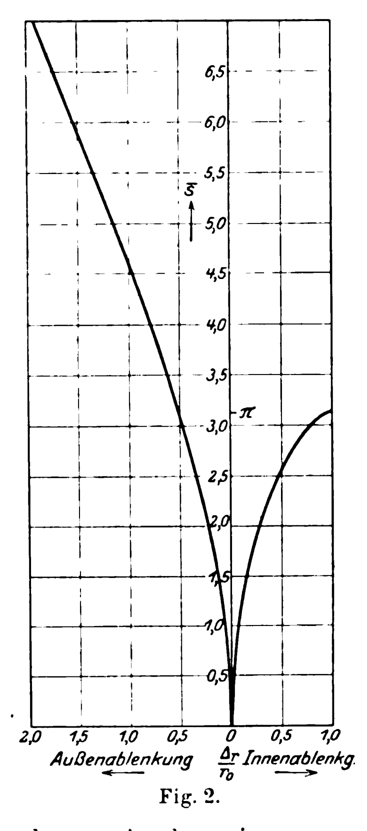


Fig. 2.

entspricht. Sie kann daher überhaupt nur dann vorhanden sein, wenn entweder im Falle $\sigma = 0$ der impulslose Zustand möglich wäre, was dem Hettnerschen Falle entspricht, aber wenig wahrscheinlich ist, oder wenn $m = \mu = \sigma = 1$ sind. In der folgenden Tabelle sind die Werte von $\frac{1}{m}\sqrt{|\mu|}$ der Größe nach geordnet; aus der dritten Spalte sieht man, daß in der Nähe der maximalen Ablenkung die Dispersion ziemlich stark ist. Die Differenzen der $\bar{s}$ nehmen jedoch in der Richtung nach der Stelle des unabgelenkten Strahles immer stärker ab, und damit wegen der zunehmenden Steilheit der Kurven um so mehr die Differenzen der Ablenkungen selbst, so daß dort eine Häufung der Linien zu erwarten ist.

Das bedeutet, daß von dem Felde hauptsächlich die langsam rotierenden Moleküle abgelenkt werden, während die schnell rotierenden (große Werte von m) nur wenig beeinflußt werden.

m,	μ	$\frac{1}{m}\sqrt{\mu}$	Differenzen	Verhältnisse je zweier Differenzen
1,	1	1,00 000	0,29 290	
2,	2	0,70 710	0,12 975	2,257
3,	3	0,57 735	0,07 735	1,677
4,	4 bzw. **2**, 1	0,50 000	0,02 860	2,705
3	2	0,47 140	0,02 419	1,182
5	5	0,44 721	0,01 420	1,704
4	3	0,43 301	0,02 476	$0{,}573_5$
6	6	0,40 825	0,00 825	3,001
5	4	0,40 000	0,02 204	$0{,}374_3$
7	7	0,37 796		

Wir haben ferner nicht mit einer einheitlichen Geschwindigkeit zu rechnen. Für die Zahl dN_v der Moleküle, die in einem Molekularstrahl eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ besitzen, hat Einstein[1]) eine modifizierte Maxwellsche Funktion

$$d N_v = \text{const}\,.\, v^3 e^{-\frac{p}{2kT}v^2} dv$$

angegeben. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist danach

$$v_w = \sqrt{\frac{3\,k\,T}{p}}.$$

Da die Halbwertsbreite der Kurve $y = x^3 e^{-cx^2}$ — die Abszissendifferenz der beiden Stellen, deren Ordinaten die Hälfte des Maximums sind — für die in Frage kommenden Werte von c verhältnismäßig groß ist, so ist von vornherein mit einem weitgehenden Übereinandergreifen der nicht mehr scharfen Linien zu rechnen. Sollte jedoch das Bild derartig verwischt sein, daß eine Trennung der einzelnen abgelenkten Strahlen nicht mit Sicherheit vorzunehmen ist, so wird vermutlich trotzdem die Kante mindestens auf der Außenseite, wenn man aber die Fluglänge kurz genug wählt, auch auf der Innenseite in ausreichender Schärfe hervortreten. Da die Variationsmöglichkeiten des kleinsten Wertes von m und der Größe von σ immerhin ziemlich begrenzt sind, so ergibt sich durch einiges Probieren auch ohne weitere Auflösung allein durch die Lage der äußersten Linie die Möglichkeit, auf den Wert von $\sigma\,.\,\delta$ zu schließen.

Nehmen wir an, es sei möglich gewesen, beim Ausmessen einer Auffangplatte die äußersten Linien zu trennen, so haben wir nur mit Hilfe

[1]) Vgl. O. Stern, ZS. f. Phys. **3**, 417, 1920.

der Gleichungen (3) die zugehörigen Werte von $\bar{s}$ zu berechnen, von je zwei aufeinanderfolgenden die Differenzen und die Verhältnisse dieser Differenzen zu bilden. Ein Blick auf die vierte Spalte der Tabelle zeigt, bei welchen Quantenzahlen wir uns befinden, so daß wir mit Hilfe von (4) das gewünschte Ergebnis erhalten. Ist ferner die dem Werte

$$\sqrt{\frac{\mu\sigma}{m^2}} = 1$$

entsprechende Linie nicht vorhanden, so wäre das ein vollgültiger Beweis dafür, daß weder der Zustand $m = 0$ vorkommt, noch daß $\sigma = 1$ ist; andererseits würde das Auftreten dieser Linie bei gleichzeitigem Verschwinden aller übrigen (wegen $\sigma = 0$) — wenigstens soweit es sich um den linearen Effekt handelt — die Existenz eines impulslosen Zustandes beweisen.

Um einen Vergleich mit dem quadratischen Effekt zu ermöglichen, stellen wir die Versuchsbedingungen eines von Kallmann und Reiche[1]) behandelten Beispiels her. Es sei

$$\varkappa = 289{,}67, \qquad \delta = 2{,}6 \,.\, 10^{-18},$$
$$T = 300^0\,\mathrm{K}, \qquad r_0 = 0{,}5\,\mathrm{cm}.$$

Es soll festgestellt werden, welche Strecke der Dipol durchfliegen muß, damit er nach innen um 4 mm abgelenkt wird. Dabei möge speziell die Quantenzahl $m = \mu = 5$ ins Auge gefaßt werden. Aus

$$\frac{\Delta r}{r_0} = 0{,}8$$

folgt

$$\bar{s} = 3{,}0146$$

und daraus für $\sigma = 1$ unter Zugrundelegung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit eine Flugstrecke von

$$s = 10{,}66\,\mathrm{cm},$$

während der Dipol beim quadratischen Effekt unter gleichen Bedingungen

$$s = 18{,}8\,\mathrm{cm}$$

brauchen würde. Dieses Resultat zeigt, daß der quadratische Effekt zwar kleiner ist als der lineare, jedoch durchaus von gleicher Größenordnung. Es wird daher zweckmäßig sein, die quadratischen Glieder des Starkeffekts neben dem linearen noch mit zu berücksichtigen. Hinzu kommt, daß man mit dem linearen Gliede allein höchstens imstande ist, das Pro-

[1]) Kallmann und Reiche, l. c., S. 372.

dukt $\sigma . \delta$ zu finden, während die Mitnahme der quadratischen Glieder es möglich macht, beide Größen einzeln zu berechnen.

Wir beschränken uns auf den Fall, daß die Richtung des Elektronendrehimpulses in die Figurenachse fällt, d. h. daß $\varrho = 0$ ist[1]). Ist ϑ der Winkel zwischen Figurenachse und Feldrichtung, ψ der Präzessionswinkel, φ der Eigendrehungswinkel, hier also die Koordinate der Elektronenbewegung, und $p_\vartheta, p_\psi, p_\varphi$ die kanonisch konjugierten Impulse, so ist

$$2 E_{\text{kin}} = \frac{1}{A \sin^2 \vartheta} (p_\psi - p_\varphi \cos \vartheta)^2 + \frac{1}{A} p_\vartheta^2 + \frac{1}{C} p_\varphi^2,$$

$$2 E_{\text{pot}} = -2 F \delta \cos \vartheta.$$

Die Phasenintegrale sind

$$\oint p_\psi \, d\psi = \mu h = 2 \pi M,$$

$$\oint p_\varphi \, d\varphi = \sigma h = 2 \pi S_3,$$

$$\oint p_\vartheta \, d\vartheta = \gamma' h = 2 \pi \Gamma.$$

In dem Ausdruck für die kinetische Energie bezieht sich das letzte Glied lediglich auf die Kreiselbewegung der Elektronen; für die Rotation der Molekel selbst ist es eine bedeutungslose Konstante. Bezeichnen wir wieder die Rotationsenergie mit E, so lautet das dritte Phasenintegral

$$2 \pi \Gamma = \oint d\vartheta \sqrt{2 A E + 2 A F \delta \cos \vartheta - \left(\frac{p_\psi - p_\varphi \cos \vartheta}{\sin \vartheta}\right)^2}$$

$$= \oint \frac{dz}{\sqrt{1 - z^2}} \sqrt{2 A E - \frac{(M + S_3 z)^2}{1 - z^2} - 2 A F \delta z},$$

wo

$$z = -\cos \vartheta.$$

Indem man nach Potenzen von F entwickelt und nach den Methoden der komplexen Integration gliedweise integriert, erhält man

$$J = \sqrt{2 A E + S_3^2} + A F \delta \frac{M S_3}{(2 A E + S_3^2)^{3/2}} + \frac{A^2 F^2 \delta^2}{(2 A E + S_3^2)^{1/2}}$$

$$+ \frac{3 A^2 F^2 \delta^2 (M^2 - 2 A E)}{4 (2 A E + S_3^2)^{5/2}} - \frac{15 A^2 F^2 \delta^2 M^2 S_3^2}{4 (2 A E + S_3^2)^{7/2}} + \cdots$$

Dabei ist der Gesamtdrehimpuls

$$\left.\begin{aligned} J &= \Gamma + S_3, \text{ wenn } S_3 > M, \\ &= \Gamma + M, \text{ wenn } S_3 < M. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) Für den Fall $\varrho \neq 0$ wird der Effekt noch untersucht.

Wie wir schon oben gesehen haben, ist nicht zu erwarten, daß S_3 ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{h}{2\pi}$ ist[1]). Ist nun $S_3 > M$, ein Fall, der für eine Anzahl von Zuständen stets dann eintreten muß, wenn $\sigma > 1$ ist, so verlangt die Beziehung (5), daß dann auch entweder m oder γ' keine ganzen Zahlen sind. Halten wir daran fest, daß Quantensprünge, d. h. Änderungen der Größen Γ, M, J, nur um ganze Vielfache von $\frac{h}{2\pi}$ erfolgen können, so würde die Unganzzahligkeit von σ unter allen Umständen die Unganzzahligkeit von μ zur Folge haben. Dann würde entweder die Komponente μ einer ganzzahligen Quantenzahl m des Gesamtdrehimpulses nicht ganzzahlig sein, oder γ^1 würde ganz bleiben, und die nicht ganzzahligen Werte von σ und μ würden ein nicht ganzzahliges m bedingen. Mit Rücksicht auf diesen Zusammenhang wird man dann auch wohl die Nichtganzzahligkeit von σ auf eine Halbzahligkeit beschränken müssen.

Aus der für J erhaltenen Reihe folgt

$$E = \frac{J^2 - S_3^2}{2A} - F\delta \frac{M S_3}{J^2} + F^2 \delta^2 \frac{A}{4J^2} - F^2 \delta^2 \frac{3A(M^2 + S_3^2)}{4J^4} + F^2 \delta^2 \frac{5AM^2 S_3^2}{4J^6} + \cdots$$

Das erste Glied ist die Rotationsenergie E_0 der feldfreien Molekel; also ist der Starkeffekt

$$\varDelta E = -F\delta \frac{M S_3}{J^2} + \frac{A}{4J^2} F^2 \delta^2 \left\{1 - \frac{3(M^2 + S_3^2)}{J^2} + \frac{5M^2 S_3^2}{J^4}\right\} + \cdots \quad (6)$$

Wie man sieht, erscheint in erster Näherung wieder die oben benutzte Beziehung (2c), während sich für $S_3 = 0$ genau der Hettnersche Ausdruck (2b) ergibt.

In der gleichen Weise wie vorher läßt sich unter Berücksichtigung der in F quadratischen Glieder die Ablenkung eines Molekülstrahles im inhomogenen Felde berechnen.

Ist wie oben

$$F = \frac{\varkappa}{r},$$

so ist

$$p \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{\varkappa\delta}{r^2} \frac{\mu\sigma}{m^2} + \frac{2\varkappa^2\delta^2}{r^3} \frac{\pi^2 A}{m^2 h^2} \left\{1 - \frac{3(\mu^2 + \sigma^2)}{m^2} + \frac{5\mu^2\sigma^2}{m^4}\right\}$$

---

[1]) Siehe auch H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 350, 1923.

und integriert

$$\frac{dr}{dt} = \mp \sqrt{\alpha \left\{ \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) - \lambda \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2} \right) \right\}},$$

wobei die Abkürzungen

$$\alpha = \frac{2\,\varkappa\,\delta\,\mu\,\sigma}{p\,m^2},$$

$$\lambda = \frac{\varkappa\,\delta\,\pi^2 A}{\mu\,\sigma\,h^2} \left\{ 1 - \frac{3\,(\mu^2 + \sigma^2)}{m^2} + \frac{5\,\mu^2 \sigma^2}{m^4} \right\}$$

bedeuten und das obere Vorzeichen für den Fall der Anziehung, das untere für den der Abstoßung gilt. Unter Benutzung der Flugstrecke in der Richtung der Zylinderachse $s = v\,.\,t$ führt die nochmalige Integration auf folgende Fälle.

I. $\lambda < 0$

a) für $\alpha > 0$ Anziehung $(r < r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(r_0 - \lambda)\sqrt{\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) - \lambda \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2} \right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0 - \lambda}} \arccos \sqrt{\frac{1 + r\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda} \right)}{1 + r_0\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda} \right)}} \right\}.$$

b) für $\alpha < 0$ Abstoßung $(r > r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(r_0 - \lambda)\sqrt{-\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right) - \lambda \left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r^2} \right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0 - \lambda}}\, \mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Cof} \sqrt{\frac{1 + r\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda} \right)}{1 + r_0\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda} \right)}} \right\}.$$

II. $0 < \lambda < \frac{r_0}{2}$

a) für $\alpha > 0$ Anziehung $(r < r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(r_0 - \lambda)\sqrt{\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) - \lambda \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2} \right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0 - \lambda}} \arccos \sqrt{\frac{r\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0} \right) - 1}{r_0\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0} \right) - 1}} \right\},$$

b) für $\alpha < 0$ Abstoßung $(r > r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(r_0 - \lambda)\sqrt{-\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right) - \lambda \left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r^2} \right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0 - \lambda}}\, \mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Cof} \sqrt{\frac{r\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0} \right) - 1}{r_0\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0} \right) - 1}} \right\}.$$

III. $\frac{r_0}{2} < \lambda < r_0$

a) für $\alpha > 0$ Abstoßung $(r > r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(r_0 - \lambda)\sqrt{\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) - \lambda\left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r^2}\right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0 - \lambda}} \arccos \sqrt{\frac{1 - r\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0}\right)}{1 - r_0\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0}\right)}} \right\},$$

b) für $\alpha < 0$ Anziehung $(r < r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(r_0 - \lambda)\sqrt{-\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right) - \lambda\left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r^2}\right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0 - \lambda}} \operatorname{Ar\mathfrak{Cof}} \sqrt{\frac{1 - r\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0}\right)}{1 - r_0\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0}\right)}} \right\}.$$

IV. $\lambda > r_0$

a) für $\alpha > 0$ Abstoßung $(r > r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(\lambda - r_0)\sqrt{\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) - \lambda\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2}\right)} - \frac{r_0}{\sqrt{\lambda - r_0}} \operatorname{Ar\mathfrak{Cof}} \sqrt{\frac{1 + r\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}{1 + r_0\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}} \right\},$$

b) für $\alpha < 0$ Anziehung $(r < r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(\lambda - r_0)\sqrt{-\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right) - \lambda\left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r^2}\right)} - \frac{r_0}{\sqrt{\lambda - r_0}} \arccos \sqrt{\frac{1 + r\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}{1 + r_0\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}} \right\}.$$

Um $\Delta r = |r_0 - r|$ als Funktion von s zu erhalten, setzen wir

$$\sqrt{\frac{1 + r\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}{1 + r_0\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}} = \cos\frac{\gamma}{2} = \mathfrak{Cof}\,\frac{g}{2}.$$

und finden im Falle

I. und II. $\left(\lambda < \frac{r_0}{2}\right)$

a) $$s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(r_0 - \lambda)^{3/2}\,\alpha^{1/2}} \left\{\gamma + \left(\frac{r_0 - 2\lambda}{r_0}\right) \sin\gamma\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r_0 - r}{r_0} = \frac{r_0 - 2\lambda}{2\,(r_0 - \lambda)} \{1 - \cos\gamma\},$$

b) $$s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(r_0 - \lambda)^{3/2}\,(-\alpha)^{1/2}} \left\{g + \left(\frac{r_0 - 2\lambda}{r_0}\right) \mathfrak{Sin}\, g\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r - r_0}{r_0} = \frac{r_0 - 2\lambda}{2\,(r_0 - \lambda)} \{\mathfrak{Cof}\, g - 1\}.$$

III. $\left(\frac{r_0}{2} < \lambda < r_0\right)$

a) $$s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(r_0 - \lambda)^{3/2}\,\alpha^{1/2}} \left\{\gamma + \left(\frac{2\lambda - r_0}{r_0}\right) \sin\gamma\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r - r_0}{r_0} = \frac{2\lambda - r_0}{2\,(r_0 - \lambda)} \{1 - \cos\gamma\}, \qquad (7)$$

b) $$s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(r_0 - \lambda)^{3/2}\,(-\alpha)^{1/2}} \left\{g + \left(\frac{2\lambda - r_0}{r_0}\right) \mathfrak{Sin}\, g\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r_0 - r}{r_0} = \frac{2\lambda - r_0}{2\,(r_0 - \lambda)} \{\mathfrak{Cof}\, g - 1\}.$$

IV. $(\lambda > r_0)$

a) $$s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(\lambda - r_0)^{3/2}\,\alpha^{1/2}} \left\{-g + \left(\frac{2\lambda - r_0}{r_0}\right) \mathfrak{Sin}\, g\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r - r_0}{r_0} = \frac{2\lambda - r_0}{2\,(\lambda - r_0)} \{\mathfrak{Cof}\, g - 1\},$$

b) $$s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(\lambda - r_0)^{3/2}\,(-\alpha)^{1/2}} \left\{-\gamma + \left(\frac{2\lambda - r_0}{r_0}\right) \sin\gamma\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r_0 - r}{r_0} = \frac{2\lambda - r_0}{2\,(\lambda - r_0)} \{1 - \cos\gamma\}.$$

Dabei läuft der Parameter γ wieder von 0 bis π, der Parameter g von 0 bis $+\infty$. Normiert man s, indem man

$$s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,|r_0 - \lambda|^{3/2}\,|\alpha|^{1/2}} \cdot \bar{s}$$

setzt, und als Abkürzungen die — außer von der Konstanten r_0 — nur von λ abhängigen Größen

$$\lambda_1 = \frac{|2\lambda - r_0|}{2|\lambda - r_0|},$$

$$\lambda_2 = \frac{|2\lambda - r_0|}{r_0}$$

einführt, so schreiben sich die Gleichungen (7) in der Form

$$\left.\begin{array}{ll}
\text{I., II. und III.} \quad (\lambda < r_0) & \\
\text{a)} & \bar{s} = \{\gamma + \lambda_2 \sin\gamma\}, \\
& \dfrac{\varDelta r}{r_0} = \lambda_1 \{1 - \cos\gamma\}, \\
\text{b)} & \bar{s} = \{g + \lambda_2 \mathfrak{Sin}\, g\}, \\
& \dfrac{\varDelta r}{r_0} = \lambda_1 \{\mathfrak{Cof}\, g - 1\}. \\
\text{IV.} \quad (\lambda > r_0) & \\
\text{a)} & \bar{s} = \{-g + \lambda_2 \mathfrak{Sin}\, g\}, \\
& \dfrac{\varDelta r}{r_0} = \lambda_1 \{\mathfrak{Cof}\, g - 1\}, \\
\text{b)} & \bar{s} = \{-\gamma + \lambda_2 \sin\gamma\}, \\
& \dfrac{\varDelta r}{r_0} = \lambda_1 \{1 - \cos\gamma\}.
\end{array}\right| \qquad (7\,\text{a})$$

Damit ist die relative Ablenkung $\frac{\varDelta r}{r_0}$ ähnlich wie in (3) als Funktion einer normierten Fluglänge $\bar{s}$ dargestellt.

Eine Verschiebung des Auffangschirmes, d. h. eine Änderung von s, ändert nur $\bar{s}$, nicht auch λ, das von s überhaupt nicht abhängt. Eine Doppelmessung bei zwei verschiedenen Stellungen der Auffangeplatte läßt es daher möglich erscheinen, sowohl die Konstante α, wie auch λ zu bestimmen. α hängt nur von dem Produkt $\sigma \cdot \delta$, λ außerdem noch von dem Quotienten $\frac{\delta}{\sigma}$ ab. So erhält man hier nicht, wie oben, nur das Produkt, sondern beide Größen einzeln.

Der Charakter der Ablenkung ist im allgemeinen derselbe, wie der, der sich aus Gleichung (3) ergab. Einen Unterschied machen nur die

Fälle (IIa) und (IIIa). Hier erfolgt die Anziehung bzw. Abstoßung nur bis zu der Stelle $r = r'$, für die

$$\left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r_0}\right) - \frac{1}{\lambda} = 0$$

ist. An diesem Punkte wird $\frac{d\,r}{d\,t} = 0$ und $\frac{d\,s}{d\,r} = \infty$, der Sinn der Ablenkung kehrt sich um, und das zuerst nach innen abgelenkte Molekül läuft nach außen und umgekehrt. Da an der Umkehrstelle $r = r'$ die Flugrichtung parallel zur Zylinderachse verläuft, so erfolgt von nun an die Ablenkung so, als ob das Molekül erst hier in das Feld eingetreten wäre. Man überzeugt sich leicht davon, daß

$$\frac{r'}{2} < \lambda < r'$$

ist, wenn

$$0 < \lambda < \frac{r_0}{2},$$

und umgekehrt

$$0 < \lambda < \frac{r'}{2},$$

wenn

$$\frac{r_0}{2} < \lambda < r_0.$$

Das bedeutet, daß ein zum Fall (IIa) gehörendes Molekül nach der nächsten Umkehr von r' aus unter (IIIa) fällt und umgekehrt. Diese Moleküle pendeln also auf ihrem ganzen Fluge zwischen $r = r_0$ und $r = r'$ hin und her. Die Flugstrecke zwischen zwei Umkehrpunkten entspricht dem Werte

$$\bar{s} = \pi,$$

ist jedoch im absoluten Maße für beide Richtungen nicht gleich, weil in den Zusammenhang zwischen s und $\bar{s}$ abwechselnd r_0 und r' eingehen.

2. Ein anderer Effekt, der Schlüsse auf den Elektronendrehimpuls ermöglicht, ist der Abfall der Rotationswärme. Durch die Messungen von Eucken[1]), Scheel und Heuse[2]) und Brinkworth[3]) ist sichergestellt, daß der Anteil der Rotation an der spezifischen Wärme des Wasserstoffs bei etwa 300° K den Äquipartitionswert $\frac{3}{2}R - R$ die ab-

[1]) A. Eucken, Berl. Akad.-Ber. 1912, S. 148.

[2]) K. Scheel und W. Heuse, Berl. Akad.-Ber. 1913, S. 44; Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913.

[3]) J. H. Brinkworth, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 510, 1925.

solute Gaskonstante — unterschreitet und bei abnehmender Temperatur bis auf Null herabsinkt.

Entwickelt man die Quadratwurzel in (1), so ist die Energie des m-ten Quantenzustandes in ausreichender Näherung — wenn ϱ oder σ Null ist[1]), sogar exakt —

$$E_m = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\{(m-\varrho)^2 - \sigma^2\}.$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} = \beta,$$

so ist die spezifische Wärme der Rotation pro Mol

$$C_r = R\beta^2 \frac{d^2}{d\beta^2}\ln Z,$$

wo die Zustandssumme

$$Z = \sum_{m=m_0}^{m=\infty} p_m e^{-\beta(m-\varrho)^2}$$

ist. p_m bedeutet das „Gewicht" des m-ten Quantenzustands, m_0 den kleinsten möglichen Wert von m. Setzt man für Z seinen Wert ein und rechnet explizit aus, so erhält man

$$\frac{C_r}{R} = \beta^2 \frac{\sum\limits_{m=m_0}^{m=\infty}\sum\limits_{n=m_0}^{n=m} p_m p_n (m-n)^2 (m+n-2\varrho)^2 e^{-\beta(m^2+n^2)} e^{2\beta\varrho(m+n)}}{\sum\limits_{m=m_0}^{m=\infty}\sum\limits_{n=m_0}^{n=\infty} p_m p_n e^{-\beta(m^2+n^2)} e^{2\beta\varrho(m+n)}}. \qquad (8)$$

Die untere Grenze m_0 der Zustandssumme ist durch die bereits oben erwähnte Beziehung

$$m_0^2 \geqq \sigma^2$$

festgelegt; für die Quantengewichte p_m, d. h. für die Zahl der Zustände des nicht entarteten Systems, die bei der Entartung in einen zusammenfallen, kommen in erster Linie

$$p_m = 2m$$

oder

$$p_m = 2m + 1$$

in Frage. Zum Teil lassen sich übrigens mit anderen Gewichten, z. B. $p_m = 2m - 1$ [2]), angesetzte Zustandssummen durch Änderung des Summationsbuchstabens in unser Schema mit einordnen.

---

[1]) Vgl. L. Mensing, ZS. f. Phys. **34**, 602, 1925.

[2]) Vgl. G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **33**, 161, 1925.

Eine Reihe von Kurven für die Rotationswärme (I bis V der folgenden Übersicht) ist — allerdings teilweise unter etwas anderen theoretischen Gesichtspunkten und ohne daß damals an einen Elektronendrehimpuls gedacht werden konnte — von Reiche[1]) berechnet worden; Kurve VI stammt von Planck[2]), VII wurde von Reiche berechnet, seinerzeit aber nicht veröffentlicht; sie ist inzwischen unabhängig davon von anderer Seite[3]) publiziert worden. Ein voll befriedigendes Resultat lieferte keine von ihnen; am ehesten deckte sich noch Kurve V mit den Messungsergebnissen. Ein Versuch von Schrödinger[4]), aus einer sich den Meßresultaten möglichst gut anschmiegenden Kurve die zugehörigen Quantengewichte zu berechnen, hat leider ein in jeder Hinsicht befriedigendes Ergebnis ebenfalls nicht gehabt.

Es wurde nun der größte Teil der noch fehlenden Kurven berechnet, aber ebenfalls mit negativem Erfolg. Zwar fanden sich einige darunter, deren Verlauf sich dem gemessenen relativ gut anpaßte, doch lieferten diese für das Wasserstoffmolekül ein viel zu großes Trägheitsmoment, über dessen Größe wir von ganz anderen Effekten her Anhaltspunkte besitzen. Aus rein thermischen Messungen der chemischen Konstanten berechnete Eucken[5]) für A den Wert

$$1{,}00 \,.\, 10^{-41}\,\mathrm{g}\,.\,\mathrm{cm}^2,$$

während er bei einer älteren Messung[6])

$$1{,}43 \,.\, 10^{-41}\,\mathrm{g}\,.\,\mathrm{cm}^2$$

gefunden hatte. Allerdings bleibt in beiden Fällen ein Faktor 2 ungewiß, so daß sich diese Werte eventuell noch verdoppeln können. Aus dem Viellinienspektrum des Wasserstoffs[7]) ergab sich ungefähr

$$A = 1{,}85 \,.\, 10^{-41}\,\mathrm{g}\,.\,\mathrm{cm}^2.$$

Von diesen Werten weichen die aus den Kurven folgenden so sehr ab, daß die Kurven auch dann zu verwerfen sind, wenn der Verlauf, rein äußerlich betrachtet, gut stimmt.

---

[1]) F. Reiche, Ann. d. Phys. **58**, 657, 1919.
[2]) M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 415, 1915.
[3]) R. C. Tolman, Phys. Rev. **22**, 470, 1923.
[4]) E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **30**, 341, 1924.
[5]) A. Eucken, E. Karwat und F. Fried, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1924.
[6]) A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **16**, 361, 1919; ZS. f. Elektrochem. **26**, 377, 1920.
[7]) W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 634, 1919; vgl. A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl. 1924, S. 736.

A. Betrachten wir zunächst Kurven mit dem Quantengewicht $p_m = 2m$, d. h. mit der Zustandssumme $Z = \sum_{m_0}^{\infty} 2\,m\,e^{-\beta(m-\varrho)^2}$.

Ist a) $m_0 = 1$, so ergeben sich

1. für $\varrho = 1$ die von Reiche berechnete Kurve II,
2. „ $\varrho = {}^1/_2$ „ „ Reiche u. Tolman berechnete Kurve VII,
3. „ $\varrho = 0$ „ „ Reiche berechnete Kurve V.

Unter der Annahme b) $m_0 = 2$ folgt

1. für $\varrho = 1$ die von Reiche berechnete Kurve IV,
2. „ $\varrho = 0$ Kurve VIII (Fig. 3).

Die Übereinstimmung der Kurve VIII mit den Messungen ist nicht sehr befriedigend; sie liefert überdies ein Trägheitsmoment

$$A = 3{,}88 \,.\, 10^{-41}\ \mathrm{g\,.\,cm^2}$$

und kommt daher nach dem oben Gesagten nicht in Betracht.

B. Bei Zugrundelegung eines Quantengewichts $p_m = 2m + 1$, d. h. der Zustandssumme $Z = \sum_{m_0}^{\infty} (2m + 1)\,e^{-\beta(m-\varrho)^2}$, erhalten wir im Falle a) $m_0 = 0$

1. für $\varrho = {}^1/_2$ Kurve IX (Fig. 3).

Die Kurve liegt bei mittleren und hohen Temperaturen viel zu tief.

2. für $\varrho = {}^1/_4$ Kurve X.

Kurve X besitzt ein sehr steiles Maximum und ein sehr tiefes Minimum, kommt also nicht in Frage, da die Messungen einen monotonen Anstieg ergeben.

3. für $\varrho = 0$ die von Reiche berechnete Kurve I,
4. „ $\varrho = -{}^1/_4$ Kurve XI,

die ein — sogar über dem Äquipartitionswert liegendes — Maximum besitzt.

5. für $\varrho = -{}^1/_2$ die von Planck berechnete Kurve VI.

Im Falle b) $m_0 = 1$ erhält man

1. für $\varrho = 1$ Kurve XII,

mit einem — allerdings flachen — Maximum,

2. für $\varrho = {}^1/_2$ Kurve XIII (Fig. 3).

Die Kurve liegt wie VII und IX bei mittleren und hohen Temperaturen viel zu tief.

3. für $\varrho = 0$ die von Reiche berechnete Kurve III.
4. „ $\varrho = -{}^1/_2$ Kurve XIV (Fig. 4).

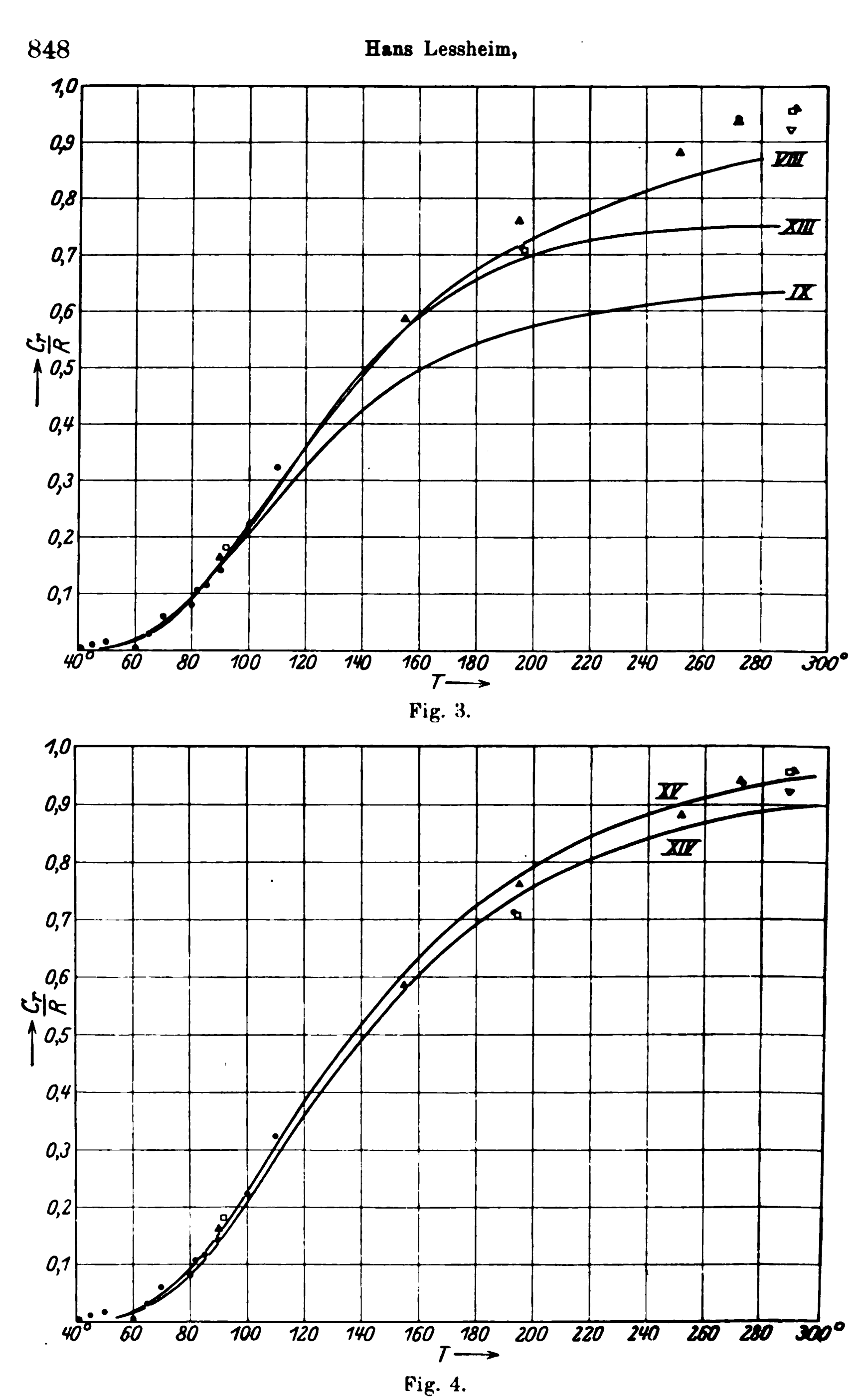


Fig. 3.

Fig. 4.

Eucken ●, Scheel und Heuse ◻, Brinkworth ▲, Trautz und Hebbel ▼.

Die Übereinstimmung mit den Messungen befriedigt einigermaßen, jedoch braucht man, um dies zu erreichen, das ganz sicher zu große Trägheitsmoment

$$2{,}95 \,.\, 10^{-41}\ \mathrm{g\,.\,cm^2}.$$

5. für $\varrho = -1$ Kurve XV (Fig. 4),

die sich den Messungen gut anpaßt, aber ein Trägheitsmoment von

$$3{,}78 \,.\, 10^{-41}\ \mathrm{g\,.\,cm^2}$$

liefert.

c) Für $m_0 = 2$ und $\varrho = 0$ erhält man Kurve XVI, die fast genau wie VIII verläuft. Sie läßt sich mit den Meßresultaten einigermaßen in Übereinstimmung bringen, führt dann aber zu einem noch etwas größeren Trägheitsmoment als VIII.

Die Auswahl der ϱ-Werte scheint reichhaltig genug zu sein. Sieht man sich die Kurven — $\frac{C_r}{R}$ als Funktion von $\frac{1}{\beta}$ — im einzelnen näher an, so kann man stets beim Übergang von einem ϱ-Wert zu einem anderen einen gewissen systematischen Gang feststellen, so daß sich der ungefähre Verlauf der Kurve für einen dazwischenliegenden Wert von ϱ mit ziemlicher Sicherheit voraussagen läßt. Auch bei festgehaltenem ϱ läßt sich oft ein Gang mit der Änderung von m_0 beobachten, ebenso beim Vergleich von Kurven, deren Zustandssummen sich nur durch das Quantengewicht unterscheiden. Nach alledem scheint es, als ob man durch Variation von ϱ und σ allein bei den gewählten Gewichten nicht zum Ziele gelangt, und daß vielmehr eine Änderung der Gewichte in irgend einer Form notwendig ist.

Eine Möglichkeit, die nicht unter das obige Schema fällt, besteht darin, daß man der Größe ϱ doppeltes Vorzeichen gibt, also zuläßt, daß der Elektronendrehimpuls senkrecht zur Figurenachse bei einem Teil der Moleküle dieselbe Richtung, bei dem anderen Teil die entgegengesetzte Richtung hat, wie die entsprechende Komponente des Gesamtdrehimpulses. Im allgemeinen bringen diese Kurven nichts wesentlich Neues. Fast immer ist ihre Zustandssumme, wenn nicht identisch mit einer aus der oben gegebenen Übersicht, dann jedoch einer von ihnen so ähnlich, daß bei der geringen Abweichung eine erhebliche Verbesserung nicht zu erwarten ist. Die wenigen wirklich verschiedenen Kurven werden zurzeit noch genauer berechnet.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. F. Reiche ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer für sein stetes förderndes Interesse meinen aufrichtigsten Dank sagen.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität.

Das Biegen des Steinsalzes in Luft und Wasser.

Von **Marie Lewitsky** in Leningrad.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1925.)

Es wird die Elastizitätsgrenze des Steinsalzes beim Biegen röntgenographisch und mit Spiegel und Skale gemessen. Die röntgenographisch bestimmte Grenze fällt nicht mit der Elastizitätsgrenze f, sondern mit dem Anfang des Fließens f' des Steinsalzes zusammen. Zwischen f und f' bemerkt man fast keine Änderung der Laueflecke, wenn man auch die Flecke nach langzeitiger Belastung in diesem Gebiete photographiert, im Punkte f' beginnt eine stetige Ausdehnung der Flecke. Die Elastizitätsgrenze f des Bachmuter Steinsalzes ist gleich 720 g/mm², der Elastizitätsmodul E gleich 4179 kg/mm² bei Zimmertemperatur und entsprechend gleich 400 g/mm² und 3380 kg/mm² bei 300° C. In Wasser und NaCl-Lösungen bleiben f und E dieselben. Das Fließen des Steinsalzes beginnt aber in Wasser gleich nach der Elastizitätsgrenze. Dieser Umstand nebst der vergrößerten Festigkeit erklärt die Plastizität des Steinsalzes unter dem Wasser. — Die röntgenographische Grenze bleibt in Wasser auch dieselbe. Das führt zu der Vermutung: 1. daß die Deformation zwischen den Spannungen f und f' hauptsächlich aus reiner Translation besteht; 2. daß f' den Anfang der Zerstörung des Kristallgitters darstellt, welcher nur von den molekularen Kräften des Steinsalzes abhängt.

1. Die röntgenographische und mechanische Untersuchung. In unserer früheren Arbeit[1]) haben wir die Kurve gegeben, welche für das Bachmuter Steinsalz die Abhängigkeit seiner röntgenographisch gemessenen Elastizitätsgrenze beim Biegen von der Temperatur darstellt. Die benutzten Steinsalzprismen hatten die Dimensionen $3{,}1 \times 2{,}5 \times 13{,}8$ mm³. Die Länge war also zu klein im Vergleich mit den Querdimensionen, weshalb die Elastizitätsgrenze zu hoch berechnet wurde. Diese für die einfache Rechnung ungeeigneten Dimensionen wurden in der Absicht gewählt, einen möglichst größeren Teil des Prismas in das Röntgenbündel zu stellen. In den nachfolgenden Versuchen benutzte ich Prismen von den Dimensionen ungefähr $4 \times 2 \times 50$ mm³ und $5 \times 5 \times 65$ mm³. Der mittlere Teil, wo die biegende Kraft angelegt wurde, stand im Röntgenlichte, so daß die Strahlen in der Richtung des Biegepfeiles gingen. So erwies sich die Methode am empfindlichsten[2]). Die Belastung geschah mittels eines paraffinierten Fadens oder (im Ofen) mittels eines feinen Ni-Chromdrahtes, der das Prisma als doppelte Schlinge umfaßte und durch eine Blockrolle mittels eines veränderlichen Gewichts gespannt wurde. Das Prisma lag frei auf den Kanten zweier Stahlprismen, die im Abstande

[1]) A. Joffé und M. Lewitsky, ZS. f. Phys. **31**, 580, 1925.

[2]) Vgl. J. Leonhardt, ZS. f. Krist. **61**, 100, 1925.



von 5 cm bzw. 6,45 cm auf einem Brett befestigt wurden. Als Gewicht diente ein Gefäß, das allmählich mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Das Quecksilber wurde sehr langsam eingegossen, und man wartete auf volle Ruhe des Gefäßes: es war deutlich zu sehen, daß die lebendige Kraft des angehängten Gewichts die Belastung wesentlich vergrößerte[1]).

Die röntgenographisch gemessenen Größen der Elastizitätsgrenze bei verschiedenen Temperaturen sind in Fig. 1 gegeben. Bei Zimmertemperatur erwies sich die Elastitätsgrenze wieder zu hoch im Vergleich mit den Zahlen von Polanyi und Ewald[2]).

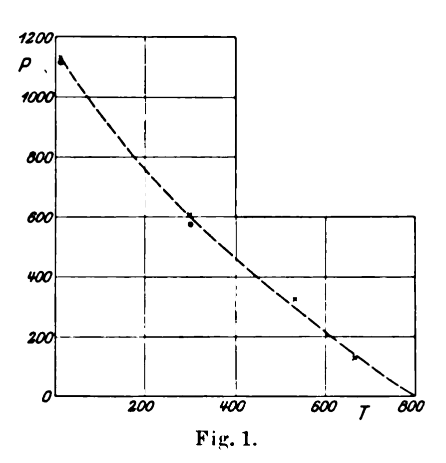


Fig. 1.

Es entsteht die Frage, ob dieser Unterschied nicht in der Methode der Bestimmung liege? Deshalb unternahm ich weiter die Untersuchung der Elastizitätsgrenze nach der üblichen Methode mit Spiegel und Skale. Zwecks größerer Empfindlichkeit verwendete ich drei Spiegel, die so befestigt wurden, wie es Fig. 2 zeigt. Den Neigungswinkel des Spiegels berechnete ich nach der Formel $\operatorname{tg}\Theta = \frac{n_2 - n_1}{6D + 3d}$, wo $n_2 - n_1$ die Verschiebung der Skale, D den Abstand zwischen dem ersten Spiegel und der Skale und d den Abstand zwischen den Spiegeln und 2 darstellt. Das erhaltene Diagramm des

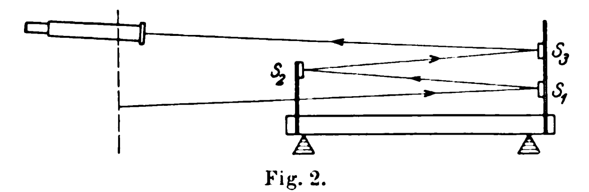


Fig. 2.

Biegens eines Steinsalzprismas ist in der Fig. 3 gegeben. Bei einer Belastung, die kleiner als 900 g war, konnte man keine bleibende Deformation bemerken. Nach der Geraden des Hookeschen Gesetzes müßte ihr Anfang bei 860 g liegen. Die Elastizitätsgrenze berechnet sich

[1]) Vgl. Kindt, Diss. Greifswald, S. 12, 1925.
[2]) M. Polanyi und W. Ewald, ZS. f. Phys. **28**, 29, 1924. M. Polanyi und G. Sachs, ZS. f. Phys. **33**, 697, 1925.

daraus zu 720 g/mm²; in zahlreichen Versuchen lag sie zwischen 700 und 750 g/mm².

Offenbar ist das Bachmuter Steinsalz weniger plastisch als das von M. Polanyi und W. Ewald benutzte. Dies zeigen auch die weiteren Versuche mit nassem Steinsalz, welches gar nicht so biegsam war wie bei den genannten Autoren.

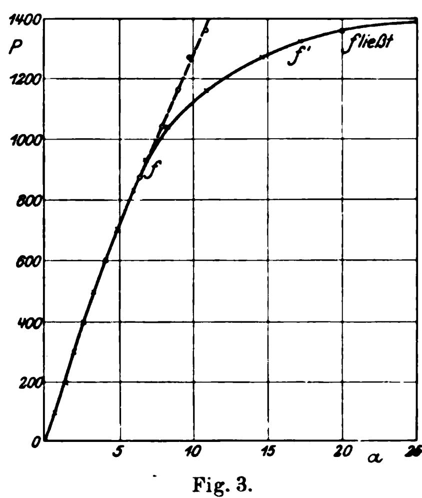


Fig. 3.
a u. $b = 4{,}85$ mm; $l = 64$ mm; $D = 130$ cm; $d = 6{,}7$ cm.

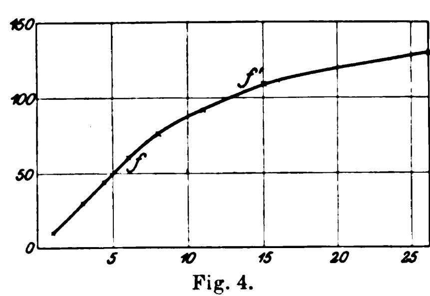


Fig. 4.
$a = 3{,}85$; $b = 1{,}97$; $l = 48{,}9$ mm; $D = 100$ cm; $d = 10$ cm.

Der Elastizitätsmodul berechnete sich im Mittel zu 4197 kg/mm².

Bei 1460 g, d. h. bei einer Spannung von 1260 g/mm², brach der Stab, so daß die Festigkeit sich auch höher erwies als bei Polanyi und Ewald.

Sogleich nach der Elastizitätsgrenze F (Fig. 3) stellt sich die volle Deformation in wenigen Sekunden ein und scheint weiter unverändert zu bleiben, solange die Belastung nicht geändert wird. Wenn man sich aber der Spannung 1100 g/mm² (Belastung 1325 g, Punkt f' in Fig. 3) nähert, so ändert sich das Verhalten des Steinsalzes: die Deformation nimmt mit der Zeit bei gegebener Spannung zu. Das Steinsalz fließt mit abnehmender Geschwindigkeit, die mit neuer Belastung wieder steigt und bald in eine konstante übergeht; hier aber bricht der Stab. Wenn wir die Spannung 1112 g/mm², bei welcher diese Erscheinung erst merklich auftritt, mit der röntgenographisch bestimmten Elastizitätsgrenze (Fig. 1) vergleichen, so sehen wir, daß beide Zahlen sehr nahe zusammenfallen.

In Fig. 4 ist das Biegungsdiagramm eines Steinsalzprismas bei 300° C dargestellt. Die Elastizitätsgrenze liegt meistens bei 400 g/mm², der Anfang des Fließens bei 575 g/mm². Der Dehnungsmodul berechnet sich zu 3380 kg/mm².

Wenn wir die Punkte f' bei Zimmertemperatur und bei 300° in Fig. 1 als kleine Kreise auftragen, so sehen wir, daß sie sehr nahe auf die Kurve fallen.

Es scheint also, daß die röntgenographisch gemessene Elastizitätsgrenze in Wirklichkeit nur den Punkt f' ergibt, wo die Vergrößerung der Deformation mit der Zeit auftritt. Man kann aber vermuten, daß die visuelle Beobachtung der Laueflecke eine zu unempfindliche Methode bildet, und daß die Ausdehnung der Flecke viel eher anfängt. Es wurde



Fig. 5.

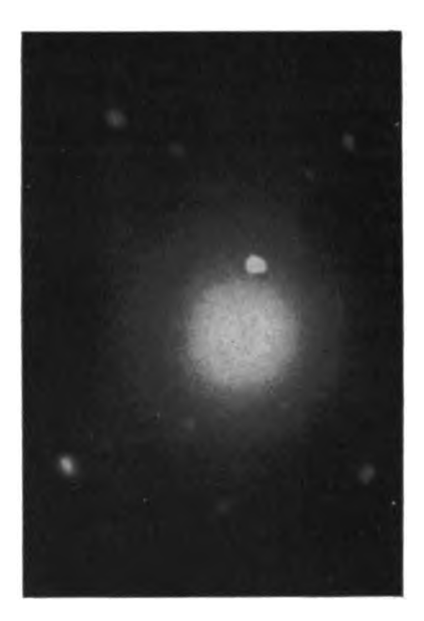


Fig. 6.

aber schon früher[1]) von uns besonders betont, daß man stundenlang warten kann, ohne daß eine Ausdehnung der Flecke bemerkbar wird, wenn die Belastung etwas kleiner ist, als sie der röntgenographischen Elastizitätsgrenze entspricht. Nimmt man aber bei gegebener Temperatur die Spannung P von Fig. 1, so bemerkt man schon nach einigen Minuten das Fließen der Flecke. Deshalb darf man von vornherein sagen, daß bei der Spannung P die Geschwindigkeit der Fleckausdehnung sehr

[1]) A. Joffé, M. Kirpitschewa und M. Lewitsky, ZS. f. Phys. **22**, 291, 1924.

rasch zunimmt. Es bleibt aber nicht ausgeschlossen, daß eine sehr langsame Dehnung auch auf der Strecke ff' existiert.

Um diese Frage aufzuklären, photographierte ich das Lauediagramm eines Prismas ($4{,}44 \times 4{,}38 \times 64$ mm³) vor dem Biegen. Dann belastete ich die Mitte des Prismas mit der Biegespannung etwa 1000 g/mm² und ließ es belastet 6 Tage an ruhigem Orte hängen. Nach dieser langzeitigen Belastung photographierte ich wieder die Mitte des Prismas in weißem Röntgenlichte. Weiter belastete ich dasselbe Prisma mit der Biegespannung von ungefähr 1100 g/mm², ließ es so 12 Stunden und photographierte wieder. Alle drei Röntgenogramme sind in Fig. 5, Fig. 6 und Fig. 7 gegeben. Man sieht, daß bei der ersten Spannung, welche ziemlich hoch über der Elastizitätsgrenze, aber zwischen f und f'' liegt, die Änderung der Flecke ganz unwesentlich ist; wahrscheinlich stellt sich diese Änderung wie die Deformation selbst nur in den ersten Sekunden ein. Bei der zweiten Spannung, die ganz nahe dem Punkte f'' liegt, ist schon eine „Verlängerung" der Flecke erkennbar, welche in einer sprungweisen Zerteilung der Flecke besteht. Es scheint, daß die Änderung der Flecke der bleibenden Deformation völlig parallel geht.



Fig. 7.

Aus den letzten Versuchen folgt, daß die mit der Zeit wachsende Ausdehnung der Flecke nur bei dem Punkte f'' beginnt, so daß die röntgenographische Beobachtung ziemlich genau den Anfang des Fließens messen soll.

In letzter Zeit haben wir noch einige Stücke Steinsalz aus Deutschland erhalten. Die Elastizitätsgrenze dieses Steinsalzes erwies sich etwas höher als bei dem Bachmuter Salz, der Elastizitätsmodul ist derselbe. Das zeigt, daß die Elastizitätsgrenze im Gegenteil zum Elastizitätsmodul keine Materialkonstante bildet, sondern von Beimischungen und von der Entstehungsgeschichte des Kristalls abhängt.

2. Einwirkung von Wasser. M. Polanyi und W. Ewald behaupten[1]), daß die Elastizitätsgrenze des Steinsalzes in Wasser, wo das Steinsalz viel plastischer wird, kleiner als in Luft sei und sogar mehr als doppelt so klein. Sie haben aber keine direkten Messungen der Elasti-

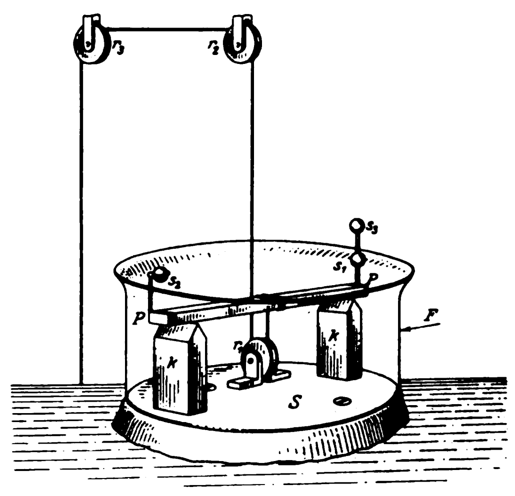


Fig. 8.

zitätsgrenze in Wasser angestellt. Zur Aufklärung der Frage betreffs Erniedrigung der Elastizitätsgrenze machte ich Versuche mit dem Biegen der Steinsalzprismen in NaCl-Lösungen und in reinem Wasser. Die Versuchseinrichtung ist in Fig. 8 dargestellt. Hier ist S eine Stahlscheibe, kk Stahlprismen, PP ein Steinsalzstab, r_1, r_2, r_3 drei Blockrollen, für welche das Reiben in Betracht genommen wurde, T ein Glaszylinder und s_1, s_2, s_3 die drei oben schon erwähnten Spiegel.

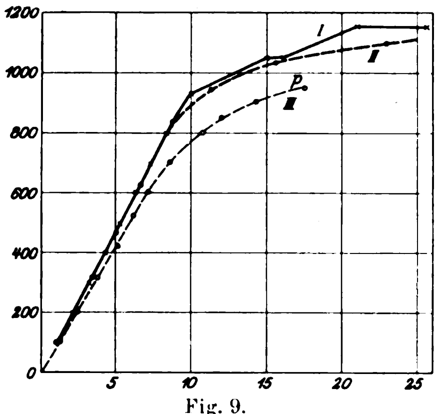


Fig. 9.

In Fig. 9 sind drei Biegungskurven gegeben:

I. für ein mit Wasser angefeuchtetes Steinsalzprisma;
II. für ein in fast gesättigter Lösung befindliches;
III. für ein in Wasser gebogenes.

---

[1]) l. c.

Die Dimensionen der Prismen sind fast dieselben wie in Fig. 3. Der letzte Versuch wurde mit einer Beobachtung der Zeit verknüpft. Das Wasser wurde im Punkte p abgesaugt und die Querdimensionen gemessen. Es wurde grob angenommen, daß das Auflösen des Salzes in den letzten Sekunden (nach der Elastizitätsgrenze) der Zeit proportional ist, und daraus die Querdimensionen im Punkte f berechnet. Auf diese Weise ergab sich die Zahl 770 g/mm². Die ganze Versuchszeit war etwa 10 Minuten. Die Versuche I und II verliefen normal, aber man wartete nicht auf das Fließen, um sich möglichst von der Einwirkung der Verminderung der Querdimensionen zu befreien. Alle drei Kurven geben fast genau dieselbe Elastizitätsgrenze wie die Kurve Fig. 3. Dies Resultat wiederholte sich viele Male, so daß man sicher behaupten kann, daß die Wirkung des Wassers nicht in der Herabsetzung der Elastizitätsgrenze besteht, wie sie üblicherweise in der Mechanik gemessen wird.

Unlängst ist dasselbe Resultat von Stud. B. Pines im Laboratorium von Prof. A. Joffé auch für die Torsion des Steinsalzes erhalten.

Früher haben wir gezeigt, daß sowohl bei der einseitigen Dehnung als auch bei der einseitigen Kompression des Steinsalzes die röntgenographisch gemessene Elastizitätsgrenze in Wasser dieselbe bleibt. Jetzt habe ich auch beim Biegen des Steinsalzes in Wasser den Anfang der Veränderung der Laueflecke beobachtet, und es wurde gefunden, daß dieser Anfang in Wasser wie auch in Luft bei derselben Spannung eintritt. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur und bei 90° C angestellt. Das Steinsalzprisma wurde zu diesem Zwecke auf einem schmalen Stahlbrett befestigt, auf welchem sich kleine prismatische Unterlagen und eine kleine Blockrolle befanden, das Ganze in ein Probierrohr eingeführt und in das Röntgenlicht gestellt. Das Stahlbrett hatte ein Loch in der Mitte, durch welches die Röntgenstrahlen die Mitte des Steinsalzprismas beleuchteten. Als die Laueflecke anfingen sich auszudehnen, wurde das Wasser aus dem Probierrohr abgesaugt und die Querdimensionen des Prismas gemessen.

Auf diese Weise wurde bewiesen, daß sowohl die wirkliche Elastizitätsgrenze als auch der Anfang der Dehnung der Laueflecke in Wasser derselbe bleibt wie in Luft.

Ich möchte hier besonders betonen, was weiter noch näher besprochen wird, daß der Punkt f' (Fig. 3) auch in Wasser eine besondere Rolle für die bleibende Deformation spielt.

Worin besteht dann aber die merkwürdige Einwirkung des Wassers auf die Plastizität des Steinsalzes?

Der einzige scharfe Unterschied, welchen man bei den Versuchen mit den Spiegeln in Wasser im Vergleich mit denen in Luft bemerkt, ist die viel größere Deformation, sobald die Elastizitätsgrenze überschritten wird. Das ist schon in Fig. 9 bemerkbar, wo die Kurven nach dem Punkte f viel flacher als in Fig. 3 verlaufen. Noch klarer wird die Erscheinung, wenn man auf das Fließen des Steinsalzes wartet. Gewiß stört dabei das Auflösen des Salzes, welches das scheinbare Fließen hervorruft, aber wenn man in fast gesättigter Lösung beobachtet, so wird die Erscheinung einfacher. Fig. 10 gibt das Biegungsdiagramm in gesättigter Lösung eines Steinsalzstabes von den gleichen Dimensionen wie in Fig. 9, wenn man bei jeder Belastung auf die Vergrößerung der Deformation wartet. Das Fließen mit abnehmender Geschwindigkeit beginnt gleich nach dem Punkte f, und man bemerkt in der Lösung nicht die Grenze f', die in Luft beobachtet wurde. Die Erscheinung läßt sich gar nicht durch das Auflösen des Salzes erklären, denn erstens konnte dann die Geschwindigkeit des Fließens nicht abnehmen und wieder steigen und zweitens, wenn man die Verminderung der Querdimensionen mißt (welche während des ganzen Versuches ungefähr 0,6 Proz. bildet), so entspricht die Vergrößerung der Spannung gar nicht der Vergrößerung der Deformation.

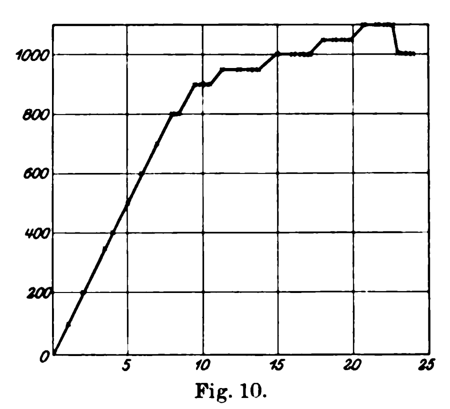


Fig. 10.

Wenn die Lösung nicht gesättigt ist, so geht das Fließen viel schneller, und in Wasser erhält man das echte Fließen mit zunehmender Geschwindigkeit.

Die Vergrößerung der bleibenden Deformation nebst der vergrößerten Festigkeit erklären die Erscheinung der Plastizität des Steinsalzes unter Wasser.

Besonders merkwürdig ist, daß die Deformation in Wasser weiter dauert, sogar wenn die Belastung vermindert wird. In Fig. 10 wurden bei der Belastung von 1250 g, als das Fließen anfing, 100 g weggenommen; das Fließen dauerte fort, aber mit viel kleinerer Geschwindigkeit. Alle horizontalen Strecken entsprechen der Zeit 5 bis 10 Minuten, die letzte aber fast 20 Minuten.

Diese Erscheinung könnte man so erklären, daß die bleibende Deformation beim Auflösen ohne Verfestigung des Steinsalzes vor sich geht. Das ist aber nicht der Fall. Denn wenn man die Belastung schnell ausführt, so steigt die Elastizitätsgrenze in der Lösung auch genau so wie in Luft. In Fig. 11 ist die Kurve I für einen Steinsalzstab in fast gesättigter Lösung erhalten; in dem Punkte *k* wurde der Stab entlastet und die Lösung abgesaugt. Die Kurve II gehört dem feuchten Stabe. Diese Kurve geht wieder durch den Punkt *k*, bis zu welchem das Hookesche Gesetz sich bewährt, und fängt weiter an flacher zu werden. Die neue Elastizitätsgrenze liegt aber niedriger als die Elastitätsgrenze in Luft bei derselben bleibenden Deformation. In diesem Sinne ist die Verfestigung kleiner als in trockenem Steinsalz.

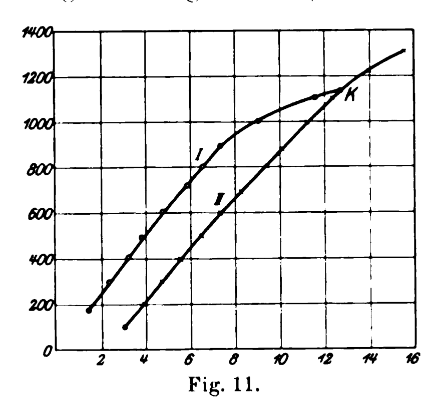


Fig. 11.

In der Lösung trifft also das Anwachsen der bleibenden Deformation einen Widerstand, bis das Gleichgewicht eintritt. Dieses Gleichgewicht bestimmt eine neue Elastizitätsgrenze. In reinem Wasser sinkt dieser Widerstand wahrscheinlich auf Null herab, und wir haben keine Verfestigung.

Bei jeder nachfolgenden Belastung verlangsamt sich das Fließen jedoch mehr, als dies einem konstanten Widerstande entsprechen würde (Fig. 10). so daß der Widerstand sich während der Bewegung zu vergrößern scheint.

Bei jeder neuen Belastung setzt das Fließen aufs neue ein mit einer Geschwindigkeit, welche größer ist als die Anfangsgeschwindigkeit bei vorhergehender Belastung, und das zeigt, daß der früher gebildete Widerstand nicht überwunden, sondern, wenigstens teilweise, zerstört wurde, um aufs neue zu wachsen. Von diesem Standpunkte aus wird verständlich, weshalb bei der Verminderung der Belastung die Bewegung noch andauert. Die Fähigkeit des Widerstandes, während der Bewegung zu wachsen, wird bei weiterer Belastung immer schwächer und verschwindet endlich, so daß die Bewegung sogar beschleunigt wird.

3. Einige Überlegungen über den Mechanismus der bleibenden Deformation. Wenn wir alle oben beschriebenen Versuche zusammenstellen, so kommen wir zu einigen neuen Vorstellungen über den Mechanismus der bleibenden Deformation.

Die bleibende Deformation erscheint bekanntlich, wenn die Spannung des reinen Schiebens in der natürlichen Gleitfläche des Kristalls erreicht wird. Die molekularen Schichten gleiten dann in Steinsalz parallel zur Dodekaederfläche und treten auf die Oberfläche des Kristalls hinaus. Dadurch bilden sich auf der Oberfläche Falten, und die Oberfläche widersteht dieser Faltenbildung desto mehr, je weiter das Gleiten geht. Die Oberfläche bleibt aber für die Deformation träge, und die molekularen Schichten bleiben in ihrer neuen Lage, wenn die äußere Kraft weggenommen wird.

In Wasser verliert die Oberfläche ihre widerstehende Kraft, wie es zuerst L. Milch und dann M. Polanyi und W. Ewald angenommen haben[1]), und das Gleiten geht frei vor sich. Wenn die Oberfläche nicht genügend weich geworden ist, d. h. in NaCl-Lösungen, so bleibt noch einiger Widerstand, der mit zunehmender Faltenbildung wächst, bis er mit der schiebenden Kraft ins Gleichgewicht kommt. Ein neuer Stoß zerstört das Gleichgewicht der Teilchen, und die früher entstandene Spannung der Oberfläche sinkt; das Gleiten fängt wieder mit noch größerer Geschwindigkeit an, bis sich neue Falten an der Oberfläche bilden.

In Luft wird bei dem Punkte f' die Oberfläche zerstört und wahrscheinlich in eine Schicht von kleinen Kristalliten verwandelt. Bei der Ausdehnung von Steinsalzzylindern haben wir diese Schicht deutlich unter dem Mikroskop gesehen, als der Punkt f' überschritten wurde. Diese Kristallitenschicht bildet keinen Widerstand für die Bewegung der inneren Flächen. Die einzelnen Kriställchen gleiten übereinander und das Röntgenogramm erfährt eine schnelle Veränderung, die weiter und weiter vor sich geht.

In dem Gebiete ff' hat man keine wesentliche Ausdehnung der Laueflecke und das führt zu der Vermutung, daß die molekularen Flächen sich selbst parallel bleiben, d. h. daß die Deformation aus reiner Translation besteht.

Diese Vermutung wird von der Tatsache gestützt, daß in Wasser die röntgenographische Grenze dieselbe bleibt.

In Wasser werden die Translationen erleichtert, und deshalb bekommt man eine wesentliche Deformation, bevor der Punkt f' erreicht wird (ein Fließen ohne Ausdehnung der Laueflecke). Auf die Größe der schiebenden Kraft kann das Wasser natürlich keinen Einfluß haben, wohl aber

[1]) M. Polanyi und W. Ewald, l. c. S. 30.



auf die Größe ihrer Wirkung. Deshalb bleibt die Elastizitätsgrenze dieselbe, die Deformation aber wächst. Im Punkte f' überschreitet die Spannung die molekularen Kräfte, es fängt die Zerstörung des Kristallgitters an, und es beginnt die Ausdehnung der Laueflecke. Es wird



Fig. 12.



Fig. 13.

verständlich, daß dieser Punkt nur von den molekularen Kräften des Steinsalzes abhängt und deshalb in Wasser unverändert bleibt.

Aus diesem Grunde kann man erwarten, daß im Wasser eine große Deformation erreicht werden kann, ohne eine wesentliche Ausdehnung der Laueflecke zu bewirken.

In Fig. 12 ist ein Steinsalzprisma photographiert, das in Wasser wesentlich aufgelöst und dann vorsichtig gebogen wurde. In Fig. 13 ist

das entsprechende Röntgenogramm dargestellt. Fig. 14 gibt das Röntgenogramm gleich nach dem Anfang des Fließens eines im Ofen gebogenen Steinsalzprismas ($3,85 \times 1,97 \times 50\ mm^3$). Leider ist dieses Prisma verlorengegangen, aber ich kann behaupten, daß seine Biegung trotz seiner Dimensionen für das Auge nicht merkbar war. Jedenfalls ist die kleine Ausdehnung der Laueflecke für das erste Prisma auffallend im Vergleich

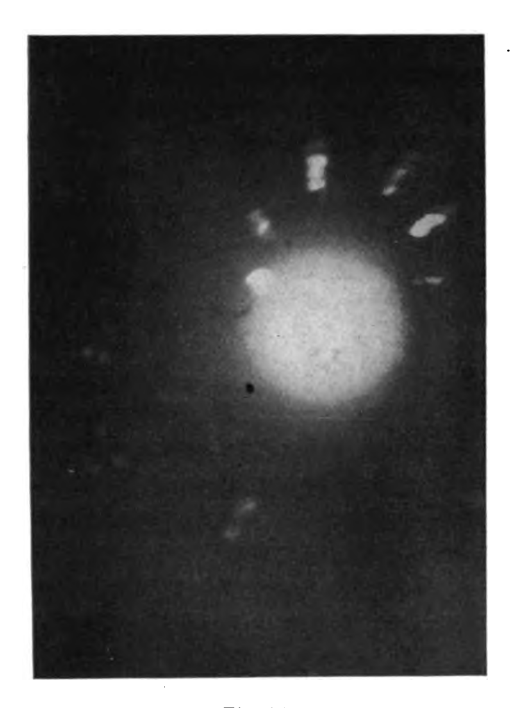


Fig. 14.

mit seiner großen Deformation. Das scheint zugunsten der Erklärung zu dienen, daß die Deformation hier zum größten Teile aus reinen Translationen bestand. Es muß noch bemerkt werden, daß die Ausdehnung der Flecke zum Teil der Krümmung der Kristallteile zuzuschreiben ist.

Zusammenfassung.

1. Die röntgenographisch gemessene Elastizitätsgrenze fällt nicht mit der nach üblicher Methode bestimmten Elastizitätsgrenze des Steinsalzes, sondern mit dem Anfang seines Fließens zusammen.

2. Im Gebiete zwischen der Elastizitätsgrenze f und dem Anfang des Fließens f' (Fig. 3) bemerkt man keine wesentliche Ausdehnung der Laueflecke.

3. Die Elastizitätsgrenze des Bachmuter Steinsalzes wurde gleich 720 g/mm², der Elastizitätsmodul gleich 4197 kg/mm² bei Zimmertemperatur und gleich 400 g/mm² und 3380 kg/mm² bei 350° entsprechend gefunden.

4. In NaCl-Lösungen und in reinem Wasser bleiben die Elastizitätsgrenze und der Elastizitätsmodul dieselben.

5. Die röntgenographisch bestimmte Grenze f' bleibt auch dieselbe.

6. Das Fließen in Wasser beginnt gleich nach der Elastizitätsgrenze.

7. Die viel größere bleibende Deformation in Wasser, zusammen mit der vergrößerten Festigkeit, erklärt die Plastizität des Steinsalzes unter Wasser.

8. Auf Grund der vorstehenden Resultate (2., 5., 6.) ist die Vermutung ausgesprochen, daß die bleibende Deformation im Gebiete ff' aus reinen Translationen besteht. Dadurch wird die geringe Ausdehnung der Laueflecke in einem unter Wasser gebogenen Steinsalzstab erklärt.

9. Die Spannung f' mißt den Anfang der Zerstörung des Kristallgitters, welcher durch die molekularen Kräfte des Steinsalzes bestimmt wird und deshalb in Luft und Wasser derselbe bleibt.

Diese Arbeit ist auf Anregung von Herrn Akademiker A. Joffé ausgeführt und gehört zu einer Reihe von Untersuchungen des festen Körpers, die in seinem Laboratorium im Gange sind. Herrn Akademiker A. Joffé bin ich für viele wertvolle Ratschläge und Besprechungen zu Dank verpflichtet.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut.

Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderung bei der Ausstrahlung.

Von **M. Bronstein** in Kiew.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1925.)

Auf Grund des Einsteinschen Gesetzes von der Trägheit der Energie wird die Bewegung eines Elektrons im Felde einer festen punktförmigen positiven Ladung untersucht, wobei die Ruhmasse des Elektrons, dem obengenannten Einsteinschen Gesetz gemäß, als eine Funktion der Koordinaten betrachtet wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchung weichen beträchtlich von den entsprechenden Ergebnissen der Sommerfeldschen Theorie ab.

Das wichtigste Resultat der speziellen Relativitätstheorie ist der bekannte Satz von der Trägheit der Energie, nach welchem die Masse eines Körpers stets seinem Energieinhalt proportional ist, so daß die Gesamtmasse eines mechanischen Systems notwendig abnehmen muß, wenn das System durch Ausstrahlung einen Teil seiner Energie verliert [1]). Dabei verkleinert sich die Masse des Systems um $\varDelta m$, wenn die ausgestrahlte Energie

$$\varDelta E = c^2 \varDelta m \tag{1}$$

beträgt (c ist die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume außerhalb jedes Schwerefeldes, also nach der speziellen Relativitätstheorie eine universelle Konstante). Die dem System entzogene Masse läßt sich in der dabei frei werdenden Strahlungsenergie wiederfinden. Wenn ein Körper umgekehrt durch Absorption eine Energiemenge aus dem Strahlungsfelde übernimmt, so nimmt seine Masse um den entsprechenden Betrag zu. Allgemeiner ist der gesamte Energieinhalt E eines mechanischen Systems mit seiner Masse m durch die Formel

$$E = m c^2 \tag{2}$$

verknüpft.

Wir wollen jetzt diese allgemeinen Sätze zur Behandlung der Bewegung eines einfachen mechanischen Systems, das aus einem punktförmigen Elektron im Coulombschen Felde einer festen Ladung besteht,

[1]) Vgl. z. B. A. Einstein, Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig? Ann. d. Phys. **17**, 639, 1905; oder die Sammlung „Das Relativitätsprinzip“, herausgegeben von Blumenthal, 4. Aufl., S. 51—53, Leipzig, Teubner, 1922.



benutzen. Die potentielle Energie eines solchen Systems ist gleich $-\frac{e^2 Z}{r}$, wo e die Elektronenladung, Ze die Ladung des festen Kraftzentrums, und r den jeweiligen Abstand des Elektrons von diesem Zentrum bedeutet. Das betrachtete mechanische System ist in keiner Weise mit dem wasserstoffähnlichen Atom von der Ordnungszahl Z identisch, denn das letztere besteht aus zwei Körpern (dem Z-fach geladenen Kern und dem Elektron), während das betrachtete System nur aus einem Körper besteht (dem Elektron, welches sich in dem mit dem Quadrat der Entfernung vom Koordinatenursprung abnehmenden Kraftfelde befindet). Ein grundlegender Unterschied zwischen der in diesem Artikel behandelten Aufgabe und dem Problem des wasserstoffähnlichen Atoms besteht darin, daß wir es im ersteren Falle mit dem Einkörperproblem zu tun haben, im letzteren mit dem Zweikörperproblem.

Es handelt sich also um folgendes: der Energieinhalt unseres Elektrons ist, wenn es in unendlicher Entfernung vom Koordinatenursprung ruht, gleich $m_0 c^2$, wo m_0 seine Ruhmasse in unendlicher Entfernung bedeutet. Wenn aber dieses Elektron in endlicher Entfernung r vom Koordinatenursprung ruht, ist der Energieinhalt unseres aus einem einzelnen Elektron bestehenden mechanischen Systems nicht $m_0 c^2$ schlechthin, sondern $m_0 c^2 - \frac{e^2 Z}{r}$, weil wir zur Energie $m_0 c^2$ des in unendlicher Entfernung ruhenden Elektrons nun die potentielle Energie $-\frac{e^2 Z}{r}$ hinzufügen müssen. Nach dem Gesetz von der Trägheit der Energie ist die Masse des aus einem in der Entfernung r vom Koordinatenursprung ruhenden Elektron bestehenden Systems gleich seiner Energie unter diesen Bedingungen, geteilt durch c^2, d. h.

$$\mu_0 = \frac{m_0 c^2 - \frac{e^2 Z}{r}}{c^2} = m_0 - \frac{e^2 Z}{c^2 r},$$

wo μ_0 die Ruhmasse des Elektrons in der Entfernung r bedeutet. Wir können auch schreiben

$$\mu_0 = m_0\left(1 - \frac{\varrho}{r}\right), \tag{3}$$

wo die Größe

$$\varrho = \frac{e^2}{m_0 c^2} Z, \tag{4}$$

die offenbar die Dimension der Länge hat, in gewissem Sinne die Rolle eines Radius des Kernes spielt, denn das punktförmige Elektron kann in keiner Weise auf einen kleineren Abstand als ϱ zum Koordinatenursprung gebracht werden (im entgegengesetzten Falle würde die Ruhmasse μ_0 negativ). Die Größe ϱ ist auch dem Gravitationsradius des Zentralkörpers in der berühmten Schwarzschildschen Lösung des Gravitationsproblems für das kugelsymmetrische Schwerefeld einigermaßen analog. Zahlenmäßig erhalten wir

$$\varrho = 0{,}281 \,.\, 10^{-12} \,.\, Z\,\mathrm{cm}, \tag{5}$$

indem wir $\frac{e}{c}$ und $\frac{e}{m_0 c}$ gleich $1{,}591 \,.\, 10^{-20}$ bzw. $1{,}769 \,.\, 10^{7}$ setzen.

Die Formel (3) ist von großer Bedeutung für alle späteren Überlegungen: sie zeigt, daß die Ruhmasse des Elektrons in unserem Problem von seiner potentiellen Energie, also von seiner Lage im elektrischen Felde abhängig ist. Das ist eine notwendige Folgerung aus dem Einsteinschen Gesetz von der Trägheit der Energie. In der Sommerfeldschen Theorie der Feinstruktur[1]) ist hingegen die Ruhmasse des Elektrons als eine konstante Größe betrachtet: daher die Unterschiede zwischen den folgenden Ergebnissen und denjenigen Sommerfelds.

In der Sommerfeldschen Theorie der Feinstruktur ist das kinetische Potential[2]) des Elektrons

$$F = -\,m_0\,c^2 \sqrt{1-\beta^2} + \mathrm{const}, \tag{6}$$

wo β das Verhältnis der Elektronengeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Wir wollen die willkürliche Konstante so bestimmen, daß das kinetische Potential F für $\beta = 0$ gleich Null sei. Wir setzen demgemäß

$$F = m_0\,c^2\left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right).$$

Der Grund für diese Wahl der Konstante wird später klar. Die Kraftfunktion (d. h. die negative potentielle Energie) ist

$$U = \frac{e^2 Z}{r}.$$

Die Lagrangesche Funktion in der Sommerfeldschen Theorie ist folglich

$$L = F + U = m_0\,c^2\left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right) + \frac{e^2 Z}{r}. \tag{7}$$

---

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 6. Kap. und Zusatz 13 am Schlusse des Buches. Braunschweig 1924. Auch bei M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, Erster Band, 3. Kap., § 33. Berlin, Springer, 1925.

[2]) Das Wort „kinetisches Potential" ist hier in demselben Sinne gebraucht, wie bei Sommerfeld, Atombau usw., 4. Aufl., S. 826.

In unserer Theorie muß man statt m_0 die Größe $m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)$ schreiben, denn die Ruhmasse des Elektrons ist nicht mehr m_0, sondern $m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)$. Wir erhalten daher

$$L = m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)c^2\left(1-\sqrt{1-\beta^2}\right)+\frac{e^2 Z}{r}. \tag{8}$$

Diese Formel werden wir mit Hilfe von (4) noch ein wenig umformen. Wir erhalten endlich

$$L = m_0 c^2\left(1-\sqrt{1-\beta^2}\right)+\frac{e^2 Z}{r}\sqrt{1-\beta^2}. \tag{9}$$

Diesen Ausdruck der Lagrangeschen Funktion stellen wir an die Spitze der Theorie. Indem wir die Lagrangesche Funktion nach den Geschwindigkeitskomponenten $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ differenzieren, erhalten wir die Impulskomponenten

$$\left.\begin{aligned} p_x &= \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dx}{dt} \\ p_y &= \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = \frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dy}{dt} \\ p_z &= \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = \frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dz}{dt} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Diese Formeln können wir auch in der folgenden Weise schreiben

$$p_x = m\frac{dx}{dt};\quad p_y = m\frac{dy}{dt};\quad p_z = m\frac{dz}{dt}. \tag{11}$$

wo

$$m = \frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{12}$$

der endgültige Ausdruck der Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit und von den Koordinaten des Elektrons ist[1]). Wir können auch die räumlichen Polarkoordinaten nach den Formeln

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi,\quad y = r\sin\vartheta\sin\varphi,\quad z = r\cos\vartheta$$

[1]) Anm. bei der Korrektur: Man kann vielleicht die Massenformel (12) mit der Lorentzschen Hypothese über die Form und die Ladungsverteilung des Elektrons in Einklang bringen, wenn die Ruhmasse des Elektrons (d. h. der

einführen. Die ihnen zugehörigen Impulse sind

$$p_r = m\frac{dr}{dt}; \quad p_\vartheta = m r^2 \frac{d\vartheta}{dt}; \quad p_\varphi = m r^2 \sin^2\vartheta \frac{d\varphi}{dt}. \tag{13}$$

Wir schreiben nun die Gleichungen von Lagrange

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0, \text{ usw.,}$$

hin; sie haben die Gestalt

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dx}{dt}\right\} &= -\frac{e^2 Z}{r^2}\frac{x}{r}\sqrt{1-\beta^2}\\
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dy}{dt}\right\} &= -\frac{e^2 Z}{r^2}\frac{y}{r}\sqrt{1-\beta^2}\\
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dz}{dt}\right\} &= -\frac{e^2 Z}{r^2}\frac{z}{r}\sqrt{1-\beta^2}
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Indem wir die beiden Seiten der dritten Gleichung (14) mit y, die beiden Seiten der zweiten Gleichung mit $-z$ multiplizieren und addieren, erhalten wir

$$y\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dz}{dt}\right\} - z\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dy}{dt}\right\} = 0,$$

oder

$$\left(y\frac{dz}{dt} - z\frac{dy}{dt}\right)\frac{d}{dt}\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(y\frac{d^2z}{dt^2} - z\frac{d^2y}{dt^2}\right) = 0.$$

---

gemeinsame Grenzwert seiner longitudinalen und transversalen Masse für $\beta \to 0$) als eine Funktion der Koordinaten betrachtet wird. Das Elektron ist ein abgeplattetes Rotationsellipsoid mit dem Achsenverhältnis $\sqrt{1-\beta^2}:1$ (ein sogenanntes Heaviside-Ellipsoid). Seine kleinere Achse stimmt dabei immer mit der Richtung seiner Bewegung überein, und sein Äquatorradius hängt von seiner Entfernung vom Feldzentrum ab (er ist gleich $\frac{a}{1-\frac{\varrho}{r}}$, wo a der Äquatorradius des Elektrons außerhalb jedes elektrischen Feldes ist. Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität **2**, §§ 20 und 22, 5. Aufl., Leipzig, 1923 (insbesondere die Formeln 117b und 117c, welche auch bei der Lorentzschen Hypothese gelten). Die in unserem Artikel behandelte Aufgabe führt uns über den Rahmen der „quasistationären" Bewegungen des Elektrons hinaus.

Diese Gleichung gibt unmittelbar das erste Flächenintegral

$$\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(y\frac{dz}{dt}-z\frac{dy}{dt}\right)=c_1, \tag{15}$$

wo c_1 eine Integrationskonstante ist. In analoger Weise erhalten wir auch

$$\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(z\frac{dx}{dt}-x\frac{dz}{dt}\right)=c_2 \tag{15a}$$

und

$$\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(x\frac{dy}{dt}-y\frac{dx}{dt}\right)=c_3. \tag{15b}$$

Indem wir die Gleichungen (15), (15a) und (15b) mit x, y und z multiplizieren und addieren, erkennen wir, daß die Bahn des Elektrons in einer Ebene

$$c_1 x + c_2 y + c_3 z = 0$$

verläuft. Wir können darum diese Bahnebene als Koordinatenebene (x, y) wählen und statt c_3 einfach p schreiben. Wir erhalten dann zwei Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{dt}\left(m\frac{dx}{dt}\right)&=-\frac{e^2 Z}{r^2}\frac{x}{r}\sqrt{1-\beta^2}\\ \frac{d}{dt}\left(m\frac{dy}{dt}\right)&=-\frac{e^2 Z}{r^2}\frac{y}{r}\sqrt{1-\beta^2}\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

und folgende Ausdrücke für die Impulse

$$\left.\begin{aligned}p_x&=m\frac{dx}{dt}, & p_y&=m\frac{dy}{dt}\\ p_r&=m\frac{dr}{dt}, & p_\varphi&=mr^2\frac{d\varphi}{dt}\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Das Flächenintegral hat jetzt die Form

$$m\left(x\frac{dy}{dt}-y\frac{dx}{dt}\right)=mr^2\frac{d\varphi}{dt}=p_\varphi=p. \tag{18}$$

Multiplizieren wir nun die Gleichungen (16) mit $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ und addieren, so erhalten wir

$$\frac{dx}{dt}\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dx}{dt}\right)+\frac{dy}{dt}\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dy}{dt}\right)$$
$$=-\frac{e^2 Z}{r^2}\frac{dr}{dt}\sqrt{1-\beta^2}.$$

Daraus folgt das Energieintegral

$$m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)-\frac{e^2 Z}{r}=W, \tag{19}$$

wo W eine Integrationskonstante ist. Dieses Energieintegral kann in einer merkwürdigen Form geschrieben werden, welche die Wahl der Konstante in der Gleichung (6) einigermaßen rechtfertigen wird[1]). Es handelt sich um folgendes: mit Hilfe der Formel (4) erhalten wir

$$\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}c^2-m_0 c^2=W, \tag{20}$$

oder

$$E=mc^2=W+m_0 c^2=\text{const}, \tag{21}$$

[1]) Anm. bei der Korrektur. Indem man die additive Konstante in der Formel (6) unbestimmt läßt und statt (8) den allgemeineren Ausdruck

$$L=m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)c^2\left(\varkappa-\sqrt{1-\beta^2}\right)+\frac{e^2 Z}{r}$$

der Lagrangeschen Funktion wählt, wo $\varkappa$ eine beliebige reelle Zahl ist, erhält man für die Hamiltonsche Funktion

$$H=\dot{x}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}+\dot{y}\frac{\partial L}{\partial \dot{y}}+\dot{z}\frac{\partial L}{\partial \dot{z}}-L$$

die folgende Darstellung:

$$H=m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)+m_0 c^2(1-\varkappa)-\frac{e^2 Z}{r}(2-\varkappa).$$

Das Energieintegral $H=\text{const}$ wird

$$E=mc^2=\text{const}+(1-\varkappa)\frac{e^2 Z}{r}.$$

Nur in dem Falle $\varkappa=1$ wird der Energieinhalt des Elektrons völlig konstant. Dieselbe Wahl der Konstante $\varkappa$ ist in der Formel (8) getroffen.

Man kann die Bewegungsgleichungen (14) etwas direkter ableiten, indem man die Massenformel (12) und die Hamiltonsche Funktion $H=mc^2-m_0c^2$ zusammen mit den Formeln (11) an die Spitze stellt. Mit Hilfe der Formel

$$\frac{1}{1-\beta^2}=\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 c^2}+1$$

können wir die Hamiltonsche Funktion H als eine Funktion der Koordinaten x, y, z und der Impulse p_x, p_y, p_z ausdrücken. Wir erhalten dann

$$H=c^2\left[\sqrt{\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{c^2}+m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2}-m_0\right],$$

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}.$$

Die Bewegungsgleichungen (14) sind dabei mit den kanonischen Gleichungen Hamiltons $\frac{\partial p_x}{dt}=-\frac{\partial H}{\partial x}$ usw. identisch.

wo $E = mc^2$ der gesamte Energieinhalt des Elektrons ist. Dieser Energieinhalt bleibt also bei der stationären Bewegung des Elektrons völlig konstant. Das Energieintegral kann auch in der Form

$$m = \frac{E}{c^2} = \text{const}$$

geschrieben werden. Die Masse des Elektrons erleidet also bei der stationären Bewegung keine Änderung. Dies ist der wahre Inhalt des Erhaltungssatzes der Energie. In der Sommerfeldschen Theorie der Feinstruktur wird das Energieintegral

$$m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) - \frac{e^2 Z}{r} = W,$$

oder

$$E = m c^2 = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} c^2 = W + m_0 c^2 + \frac{e^2 Z}{r} = \text{const} + \frac{e^2 Z}{r},$$

also der Energieinhalt des Elektrons (zusammen mit seiner Masse) ändert sich bei seiner Bewegung in der stationären ellipsenähnlichen Bahn. Man könnte gegen diese Überlegung einwenden, daß in der Sommerfeldschen Theorie nicht der Energieinhalt des Elektrons schlechthin, sondern derjenige des Elektrons und des ganzen Feldes konstant sei, also die Energieverminderung des Elektrons von der gleichzeitigen Energiezunahme des umgebenden Feldes begleitet sei und vice versa. Das ist wahr, aber es bedeutet, daß die Bewegung eines Elektrons in einer stationären ellipsenähnlichen Bahn von der sukzessiven Ein- und Ausstrahlung der Energie begleitet ist, was mit dem Begriff der stationären gegen Ausstrahlung immunisierten Bahnen im stärksten Widerspruch steht [1]).

Wir wollen das Flächen- und Energieintegral jetzt dazu benutzen, um die Bahngleichung in Polarkoordinaten zu finden. Aus der Gleichung

$$\beta^2 = \frac{1}{c^2}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right]$$

erhalten wir mit Hilfe der Formeln (17)

$$\beta^2 = \frac{1}{m^2 c^2}\left[p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2\right] = \frac{p_\varphi^2}{m^2 c^2}\left[\left(\frac{p_r}{p_\varphi}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\right].$$

---

[1]) Anm. bei der Korrektur. Eine solche kontinuierliche Ein- und Ausstrahlung läßt sich auf keinerlei Weise mit den überlieferten Vorstellungen der Quantentheorie, nach welchen die Absorptions- und Emissionsvorgänge immer in endlichen Quanten stattfinden, in Einklang bringen.

Nun ist

$$\frac{p_r}{p_\varphi} = \frac{m\frac{dr}{dt}}{m r^2 \frac{d\varphi}{dt}} = \frac{1}{r^2}\frac{dr}{d\varphi} = -\frac{d}{d\varphi}\left(\frac{1}{r}\right)$$

und

$$p_\varphi = \text{const} = p.$$

Wir erhalten folglich

$$\beta^2 = \frac{p^2}{m^2 c^2}\left[\left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\right]$$

oder mit Rücksicht auf (12)

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{p^2}{m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 c^2}\left[\left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\right]$$

und endlich

$$\frac{1}{1-\beta^2} = 1 + \frac{p^2}{m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 c^2}\left[\left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)^2 + \frac{1}{c^2}\right]. \tag{22}$$

Andererseits ergibt sich aus der Energiegleichung (20)

$$\frac{1}{1-\beta^2} = \left(\frac{1+\frac{W}{m_0 c^2}}{1-\frac{\varrho}{r}}\right)^2.$$

Indem wir diese Formel mit (22) vergleichen, erhalten wir

$$\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}\left[\left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\right] = \left(1+\frac{W}{m_0 c^2}\right)^2.$$

Diese Gleichung ist eine Differentialgleichung der Bahn.

Aus ihr erhellt

$$\left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)^2 = -\frac{1}{r^2} - \frac{c^2 m_0^2}{p^2}\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 + \frac{c^2 m_0^2}{p^2}\left(1+\frac{W}{m_0 c^2}\right)^2$$

$$= \frac{2 W m_0}{p^2} + \frac{W^2}{c^2 p^2} + \frac{2 e^2 Z m_0}{p^2}\frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}\left(1+\frac{e^4 Z^2}{c^2 p^2}\right),$$

und die Gleichung der Bahn tritt in der Form

$$\varphi = \int \frac{d\frac{1}{r}}{\sqrt{\frac{2\,W m_0}{p^2} + \frac{W^2}{c^2 p^2} + \frac{2\,e^2 Z m_0}{p^2}\frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}\left(1 + \frac{e^4 Z^2}{c^2 p^2}\right)}} \tag{23}$$

auf.

Führen wir der Kürze halber folgende Bezeichnungen ein

$$\left.\begin{aligned} \gamma &= \sqrt{1 + \frac{e^4 Z^2}{c^2 p^2}}, \\ C &= \frac{e^2 Z m_0}{p^2 \gamma^2}, \\ A &= \sqrt{\frac{2\,W m_0}{p^2 \gamma^2} + \frac{W^2}{c^2 p^2 \gamma^2} + C^2}, \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

so erhalten wir aus (23)

$$\varphi = \frac{1}{\gamma}\int \frac{d\frac{1}{r}}{\sqrt{A^2 - C^2 + \frac{2\,C}{r} - \frac{1}{r^2}}} = \frac{1}{\gamma}\int \frac{d\left(\frac{1}{r} - C\right)}{\sqrt{A^2 - \left(\frac{1}{r} - C\right)^2}},$$

und folglich

$$\varphi = \frac{1}{\gamma}\arccos\frac{\frac{1}{r} - C}{A} + \varpi,$$

wo ϖ eine Integrationskonstante ist. Die endgültige Bahngleichung in Polarkoordinaten lautet

$$\frac{1}{r} = C + A\cos[\gamma(\varphi - \varpi)]. \tag{25}$$

Dieselbe Bahngleichung tritt auch in der Sommerfeldschen Theorie auf, aber die Konstanten A, C und γ haben dort eine etwas verschiedene Bedeutung, und zwar

$$\begin{aligned} \gamma &= \sqrt{1 - \frac{e^4 Z^2}{c^2 p^2}}, \\ C &= \frac{e^2 Z m_0}{p^2 \gamma^2}\left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2, \\ A &= \sqrt{\frac{m_0^2 c^2}{p^2 \gamma^2}\left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2 - C^2}. \end{aligned}$$

Von besonderer Bedeutung ist für uns der Umstand, daß bei Sommerfeld $\gamma < 1$, in unserer Theorie aber $\gamma > 1$ ist. Die Bahn (25) ist

offenbar eine Rosette, wie in der Sommerfeldschen Theorie, d. h. das Elektron bewegt sich in einer Ellipse, deren Perihel sich nach jedem vollen Umlauf des Elektrons ein wenig verschiebt; der grundlegende Unterschied besteht aber darin, daß in der Sommerfeldschen Theorie die Periheldrehung in demselben Umlaufssinne stattfindet, wie die Bewegung des Elektrons (das Vorrücken des Perihels), während in unserem Problem die Periheldrehung im entgegengesetzten Umlaufssinne vor sich geht. Die Verschiebung des Perihels nach einem vollen Umlauf beträgt bei uns $2\pi\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)$, wo γ aus (24) bestimmt ist. Die schematische Darstellung unserer rosettenförmigen Bahn findet man in der Fig. 1 (der Leser wolle diese Figur z. B. mit der Fig. 85 bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., oder mit der Fig. 12 bei M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, 1. Bd., vergleichen).

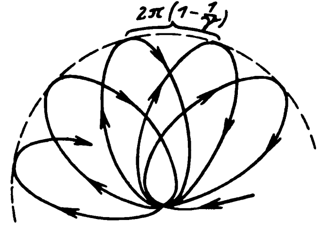


Fig. 1.

Führen wir nun die üblichen Bezeichnungen ein

$$C = \frac{1}{a(1-\varepsilon^2)}, \quad A = \frac{\varepsilon}{a(1-\varepsilon^2)}, \quad \psi = \gamma(\varphi - \varpi),$$

so erhalten wir

$$r = \frac{a(1-\varepsilon^2)}{1+\varepsilon\cos\psi}. \tag{26}$$

Wir können jetzt zur Aufstellung der Quantenbedingungen übergehen, die aus einer unendlichen kontinuierlichen Mannigfaltigkeit der Elektronenbahnen eine diskrete Mannigfaltigkeit der quantentheoretisch erlaubten Bahnen herausgreifen. Diese Bedingungen schreiben wir nach dem Vorbilde Sommerfelds in folgender Form:

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} p_\varphi \, d\varphi = k h, \qquad \int_{\psi=0}^{2\pi} p_r \, d r = (n-k) h,$$

wo k die azimutale Quantenzahl, n die Hauptquantenzahl ist. Die azimutale Quantenbedingung liefert (wegen $p_\varphi = p$)

$$2\pi p = k h, \tag{27}$$

und die radiale $\left(\text{wegen } \frac{p_r}{p_\varphi} = \frac{1}{r^2}\frac{dr}{d\varphi} = \frac{\gamma}{r^2}\frac{dr}{d\psi}\right)$

$$\int_{\psi=0}^{2\pi} p_r \, dr = \gamma p \int_{\psi=0}^{2\pi} \left(\frac{1}{r}\frac{dr}{d\psi}\right)^2 d\psi = \gamma p \int_{\psi=0}^{2\pi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2\psi \, d\psi}{(1+\varepsilon\cos\psi)^2} = (n-k) h.$$

Mit Rücksicht auf (27) erhalten wir

$$\frac{\varepsilon^2}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\sin^2\psi\,d\psi}{(1+\varepsilon\cos\psi)^2}=\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}-1=\frac{n-k}{k\gamma},$$

oder endlich

$$1-\varepsilon^2=\frac{k^2\gamma^2}{(n-k+k\gamma)^2}. \tag{28}$$

Wir wollen jetzt die Energiekonstante W als eine Funktion der Quantenzahlen ausdrücken. Mit Hilfe der Formeln (24) ergibt sich

$$\varepsilon^2=\frac{A^2}{C^2}=\frac{p^2\gamma^2}{e^4 Z^2 m_0^2}\left(2\,W m_0+\frac{W^2}{c^2}\right)+1,$$

oder

$$1-\varepsilon^2=-\frac{p^2\gamma^2 c^2}{e^4 Z^2}\left[\left(1+\frac{W}{m_0c^2}\right)^2-1\right].$$

Dann erhalten wir aus (28)

$$-\frac{p^2c^2}{e^4Z^2}\left[\left(1+\frac{W}{m_0c^2}\right)^2-1\right]=\frac{k^2}{(n-k+k\gamma)^2}.$$

Mit Rücksicht auf die Formeln

$$p=\frac{kh}{2\pi}$$

und

$$\gamma=\sqrt{1+\frac{e^4Z^2}{c^2p^2}}=\sqrt{1+\frac{4\pi^2e^4Z^2}{c^2k^2h^2}}$$

erhalten wir

$$\left(1+\frac{W}{m_0c^2}\right)^2-1=-\frac{\dfrac{4\pi^2e^4Z^2}{c^2h^2}}{\left(n-k+\sqrt{k^2+\dfrac{4\pi^2e^4Z^2}{c^2h^2}}\right)^2}.$$

Führen wir die übliche Bezeichnung der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante ein

$$\alpha=\frac{2\pi e^2}{ch},$$

so ergibt sich die endgültige Energieformel

$$1+\frac{W}{m_0c^2}=\left\{1-\frac{\alpha^2Z^2}{(n-k+\sqrt{k^2+\alpha^2Z^2})^2}\right\}^{\frac{1}{2}}. \tag{29}$$

Die entsprechende Formel Sommerfelds lautet hingegen

$$1+\frac{W}{m_0c^2}=\left\{1+\frac{\alpha^2Z^2}{(n-k+\sqrt{k^2-\alpha^2Z^2})^2}\right\}^{-\frac{1}{2}}.$$

Indem wir zu den spektralen Äußerungen unseres Modells übergehen, erhalten wir den folgenden Ausdruck für die Wellenzahl einer Spektrallinie, die beim Übergang des Elektrons aus einer Bahn mit den Quantenzahlen n_2, k_2 auf eine Bahn mit Quantenzahlen n_1, k_1 emittiert wird:

$$\frac{\nu}{R} = \frac{2}{\alpha^2}\left\{\left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_2 - k_2 + \sqrt{k_2^2 + \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{\frac{1}{2}} - \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_1 - k_1 + \sqrt{k_1^2 + \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right\},$$

wo

$$R = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{c h^3} \tag{30}$$

die Rydbergsche Konstante ist.

Die entsprechende Sommerfeldsche Formel ist

$$\frac{\nu}{R} = \frac{2}{\alpha^2}\left\{\left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_2 - k_2 + \sqrt{k_2^2 - \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{-\frac{1}{2}} - \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_1 - k_1 + \sqrt{k_1^2 - \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{-\frac{1}{2}}\right\}.$$

Beide Formeln gehen für $\alpha \to 0$ in die Balmersche Formel

$$\frac{\nu}{R} = Z^2\left[\frac{1}{(n_1 + k_1)^2} - \frac{1}{(n_2 + k_2)^2}\right]$$

über.

Wir können die Wellenzahl ν als eine Differenz zweier Termgrößen (n_1, k_1) und (n_2, k_2) darstellen

$$\nu = (n_1, k_1) - (n_2, k_2)$$

und die Termgröße (n, k) in eine Reihe nach den Potenzen der Größe α^2 entwickeln. Wir erhalten dann

$$(n, k) = \frac{2R}{\alpha^2}\left\{1 - \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{(n - k + \sqrt{k^2 + \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}$$

$$= RZ^2\left\{\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right) + \frac{\alpha^4 Z^4}{n^6}\left[\frac{1}{8} - \frac{1}{2}\frac{n}{k} + \frac{3}{4}\left(\frac{n}{k}\right)^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{n}{k}\right)^3\right]\right.$$

$$\left. + \frac{\alpha^6 Z^6}{n^8}\left[\frac{5}{64} - \frac{3}{8}\frac{n}{k} + \frac{5}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^2 - \frac{3}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^3 - \frac{3}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^4 - \frac{1}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^5\right] + \cdots\right\}.$$

Wenn wir in erster Annäherung (bei nicht zu großem Z) α^4 und höhere Potenzen von α vernachlässigen, erhalten wir eine einfachere Formel

$$(n, k) = RZ^2\left[\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)\right], \tag{31}$$

während sich bei Sommerfeld

$$(n, k) = R Z^2 \left[\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right)\right]$$

ergibt.

Der Unterschied zwischen beiden Formeln ist klar: in der Sommerfeldschen Theorie besteht die Relativitätskorrektion für eine Kreisbahn ($k = n$) in einer Erhöhung $\frac{\alpha^2 R Z^4}{4 n^4}$ des Terms und für ellipsenähnliche Bahnen in einer mit abnehmendem k und konstantem n immer zunehmenden Erhöhung: bei uns bewirkt die Relativitätskorrektion für eine Kreisbahn ($k = n$) eine Erniedrigung $\frac{3 \alpha^2 R Z^4}{4 n^4}$ des Terms und für nachfolgende ellipsenähnliche Bahnen ($k = n - 1, n - 2, n - 3, \ldots, 1$) eine immer zunehmende Erniedrigung. Ein Beispiel (für $n = 4$) der Termaufspaltung

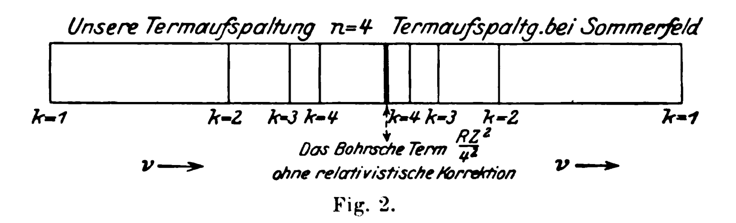


Fig. 2.

bei Sommerfeld und bei uns liefert die Fig. 2. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei allen anderen Hauptquantenzahlen.

Zu denselben Resultaten kann man auch gelangen, wenn man auf unsere Aufgabe die Hamilton-Jacobische Methode der Himmelsmechanik anwendet. Wir wollen nun die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung aufstellen. Mit Rücksicht auf (20) finden wir

$$\frac{\left(1 - \frac{\varrho}{r}\right)^2}{1 - \beta^2} = \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2. \qquad (32)$$

Aber [vgl. die Formeln (13)]

$$\beta^2 = \frac{1}{c^2}\left[\left(\frac{d r}{d t}\right)^2 + r^2 \left(\frac{d \vartheta}{d t}\right)^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \left(\frac{d \varphi}{d t}\right)^2\right]$$

$$= \frac{1}{m^2 c^2}\left[p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta}\right].$$

Folglich nach (12)

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{1}{m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 c^2}\left[p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2\vartheta}\right]$$

und

$$\frac{\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2}{1-\beta^2} = \left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 + \frac{1}{m_0^2 c^2}\left[p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2\vartheta}\right].$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit (32), so erhalten wir

$$\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 + \frac{1}{m_0^2 c^2}\left[p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2\vartheta}\right] = \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2,$$

oder

$$p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2\sin^2\vartheta} = -m_0^2 c^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 + m_0^2 c^2\left(1+\frac{W}{m_0 c^2}\right)^2.$$

Mit Hilfe der bekannten Formeln

$$p_r = \frac{\partial S}{\partial r}, \quad p_\vartheta = \frac{\partial S}{\partial \vartheta}, \quad p_\varphi = \frac{\partial S}{\partial \varphi}, \tag{33}$$

wo S die Hamilton-Jacobische Funktion bedeutet, und mit Rücksicht auf die Formel (4), finden wir hieraus die gesuchte Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2$$
$$= 2 m_0 W + \frac{W^2}{c^2} + \frac{2 e^2 Z m_0}{r} - \frac{e^4 Z^2}{c^2 r^2}. \tag{34}$$

Diese Gleichung zerfällt in drei gewöhnliche Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \alpha_1; \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{\alpha_1^2}{\sin^2\vartheta} = \alpha_2^2; \\ &\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 = 2 m_0 W + \frac{W^2}{c^2} + 2 e^2 Z m_0 \frac{1}{r} - \left(\frac{e^4 Z^2}{c^2} + \alpha_2^2\right)\frac{1}{r^2}. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Wir erhalten also, unter Weglassung der bedeutungslosen additiven Konstante

$$S = \alpha_1 \varphi + \int \sqrt{\alpha_2^2 - \frac{\alpha_1^2}{\sin^2\vartheta}}\, d\vartheta$$
$$+ \int \sqrt{2 m_0 W + \frac{W^2}{c^2} + \frac{2 e^2 Z m_0}{r} - \left(\frac{e^4 Z^2}{c^2} + \alpha_2^2\right)\frac{1}{r^2}}\, d r.$$

Nach der Hamilton-Jacobischen Theorie sind die Gleichungen

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_1} = \beta_1, \qquad \frac{\partial S}{\partial \alpha_2} = \beta_2, \qquad \frac{\partial S}{\partial W} = t - t_0$$

die allgemeinen Integrale der Bewegungsgleichungen. Diese Integrale liefern uns in formaler Beziehung dieselben geometrischen Resultate wie früher (dieselbe Bahngleichung usw.). Wir können aber die Energieformel (29) auf dem Wege der Hamilton-Jacobischen Theorie viel direkter und einfacher ableiten, als auf anderen Wegen. Die Phasenintegrale in unseren räumlichen Polarkoordinaten sind

$$J_\varphi = \oint \frac{\partial S}{\partial \varphi} d\varphi = \oint \alpha_1 \, d\varphi = 2\pi\alpha_1, \tag{36}$$

$$J_\vartheta = \oint \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\vartheta = \oint \sqrt{\alpha_2^2 - \frac{\alpha_1^2}{\sin^2\vartheta}} \, d\vartheta,$$

$$J_r = \oint \frac{\partial S}{\partial r} dr = \oint \sqrt{2 m_0 W + \frac{W^2}{c^2} + \frac{2 e^2 Z m_0}{r} - \left(\frac{e^4 Z^2}{c^2} + \alpha_2^2\right)\frac{1}{r^2}} \, dr.$$

Über die Auswertung der beiden letzten Integrale vgl. z. B. M. Born, l. c., Anhang II, am Schlusse des Buches. Wir erhalten

$$J_\vartheta = 2\pi(\alpha_2 - \alpha_1), \tag{37}$$

und indem wir der Kürze halber setzen

$$A = -2 m_0 W - \frac{W^2}{c^2} = m_0^2 c^2 \left[1 - \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2\right],$$

$$B = e^2 Z m_0,$$

$$C = \frac{e^4 Z^2}{c^2} + \alpha_2^2,$$

ergibt sich

$$J_r = \oint \sqrt{-A + \frac{2B}{2} - \frac{C}{r^2}} \, dr = 2\pi\left(-\sqrt{C} + \frac{B}{\sqrt{A}}\right),$$

oder

$$\frac{2\pi B}{\sqrt{A}} = J_r + 2\pi\sqrt{C},$$

d. h.

$$\frac{2\pi e^2 Z}{c\sqrt{1 - \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2}} = J_r + \sqrt{(2\pi\alpha_2)^2 + \left(\frac{2\pi e^2}{c}\right)^2 Z^2}.$$

Aus den Formeln (36) und (37) erhalten wir

$$2\pi\alpha_2 = J_\vartheta + J_\varphi.$$

Folglich

$$\sqrt{1-\left(1+\frac{W}{m_0 c^2}\right)^2} = \frac{\frac{2\pi e^2 Z}{c}}{J_r + \sqrt{(J_\vartheta + J_\varphi)^2 - \left(\frac{2\pi e^2}{c}\right)^2 Z^2}},$$

und

$$1+\frac{W}{m_0 c^2} = \left\{1 - \frac{\left(\frac{2\pi e^2 Z}{c}\right)^2}{\left[J_r + \sqrt{(J_\vartheta + J_\varphi)^2 + \left(\frac{2\pi e^2}{c}\right)^2 Z^2}\right]^2}\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Die Energiekonstante W hängt also von dem Phasenintegral J_r und von der Summe der beiden anderen Phasenintegrale J_ϑ und J_φ ab. Wir haben also den Fall der einfachen Entartung vor uns. Setzen wir demgemäß

$$J_r + J_\vartheta + J_\varphi = n\,h,$$
$$J_\vartheta + J_\varphi = k\,h,$$

so erhalten wir unsere frühere Energiegleichung (29) wieder.

Die Annäherungsformel (31) kann man noch einfacher mit Hilfe der Bohrschen Störungsmethode ableiten. Wenn man die Relativitätskorrektion zuerst völlig vernachlässigt, so erhält man nach Sommerfeld [1]) die Keplerellipsen, deren Hauptachsen a und b von zwei Quantenzahlen n und k bestimmt sind. Wir haben folgende Formeln

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m_0 e^2 Z}, \quad b = \frac{h^2 n k}{4\pi^2 m_0 e^2 Z}, \quad \frac{a}{b} = \frac{n}{k}, \\ p &= m_0 r^2 \frac{d\varphi}{dt} = \frac{k h}{2\pi}, \quad p\tau = 2\pi m_0 a b \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

und finden für die Energiekonstante W

$$W = -\frac{e^2 Z}{2a} = -\frac{R c h}{n^2} Z^2. \tag{39}$$

In der letzten Formel (38) ist τ die Umlaufszeit des Elektrons. Die Energiegleichung bei dieser Keplerbewegung lautet

$$\frac{1}{2m_0}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = W + \frac{e^2 Z}{r}.$$

In unserem Problem aber ist die Energiegleichung [2])

$$\frac{1}{2m_0}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = W + \frac{e^2 Z}{r} + \frac{1}{2m_0 c^2}\left(W^2 - \frac{e^4 Z^2}{r^2}\right).$$

---

[1]) Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 136 unten.

[2]) Man kann das z. B. aus den Formeln (33) und (34) ersehen.

Wir können darum die Funktion

$$\Phi = -\frac{1}{2 m_0 c^2}\left(W^2 - \frac{e^4 Z^2}{r^2}\right),$$

als eine Störungsfunktion betrachten. Nach der Störungstheorie wird in erster Annäherung die Energiekonstante unseres Problems gleich

$$W + \overline{\Phi} = W - \frac{1}{2 m_0 c^2}\left(W^2 - \frac{e^4 Z^2}{\tau}\int\limits_0^\tau \frac{dt}{r^2}\right),$$

wo W die Energiekonstante des ungestörten Problems ist, und $\overline{\Phi}$ den zeitlichen Mittelwert der Störungsfunktion bedeutet.

Nach den Formeln (38) haben wir

$$\frac{1}{\tau}\int\limits_0^\tau \frac{dt}{r^2} = \frac{m_0}{p\tau}\int\limits_0^\tau \frac{d\varphi}{dt}\,d\tau = \frac{2\pi m_0}{p\tau} = \frac{1}{ab},$$

und

$$W + \overline{\Phi} = W - \frac{1}{2 m_0 c^2}\left(W^2 - \frac{e^4 Z^2}{ab}\right).$$

Nach (39) ergibt sich

$$e^4 Z^2 = 4\, W^2 a^2,$$

woraus

$$W + \overline{\Phi} = W - \frac{1}{2 m_0 c^2}\left(W^2 - 4\, W^2 \frac{a}{b}\right) = W - \frac{2\, W^2}{m_0 c^2}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)$$

$$= W\left\{1 - \frac{2\, W}{m_0 c^2}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)\right\} = -\frac{R c h Z^2}{n^2}\left\{1 + \frac{2 R h Z^2}{n^2 . m_0 c}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)\right\}.$$

Nun ist

$$\frac{2 R h}{m_0 c} = \frac{4\pi^2 e^4}{c^2 h^2} = \alpha^2.$$

Wir erhalten darum für unsere Energiekonstante den Ausdruck

$$W + \overline{\Phi} = -R c h Z^2 \left\{\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)\right\}.$$

Die Termgröße (in cm^{-1}) beträgt also

$$(n, k) = R Z^2 \left\{\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)\right\}.$$

Damit ist die Annäherungsformel (31) wieder bewiesen.

Zum Schluß müssen wir noch eine wichtige Frage betrachten, ob man die oben gewonnenen Resultate auf die wirklichen wasserstoffähnlichen Atome anwenden kann, um die Feinstruktur ihrer Spektrallinien zu berechnen. Auf diese Frage können wir keineswegs in bejahendem

Sinne antworten, und zwar aus dem folgenden Grunde: wir haben bisher nur den Fall des Einkörperproblems betrachtet — die Bewegung eines Elektrons im Coulombschen Zentralfelde. Das Problem des wasserstoffähnlichen Atoms ist aber ein Zweikörperproblem (die Bewegung des Kerns und des Elektrons um ihren gemeinsamen Schwermittelpunkt). In diesem letzteren Falle reicht der Satz von der Trägheit der Energie nicht aus, um die Veränderung der Elektronenruhmasse und der Kernruhmasse einzeln zu berechnen; er gestattet nur die Summe der beiden Ruhmassen als eine Funktion des jeweiligen Abstandes des Elektrons vom Kern darzustellen. Wie sich aber die Elektronenmasse einzeln und die Kernmasse einzeln verändern, läßt er dahingestellt[1]). Um die letzte Frage zu entscheiden, muß man vielleicht eine neue physikalische Hypothese einführen, deren Inhalt zurzeit rätselhaft ist. Die Einführung einer solchen Hypothese würde zu einer richtigen und mit dem Gesetz von der Trägheit der Energie in vollem Einklang stehenden Feinstrukturtheorie führen. Zurzeit ist keine solche Theorie vorhanden.

Zusammenfassung. Wir haben die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen elektrisch geladenen Zentrums untersucht. Dabei haben wir das Einsteinsche Gesetz von der Trägheit der Energie zur Aufstellung der Abhängigkeit der Elektronenruhmasse von den Raumkoordinaten benutzt. Die aus dieser Abhängigkeit entstehende Korrektion ist in den Ausdruck der Funktion von Lagrange eingeführt. Die Lagrangeschen Gleichungen der Bewegung lassen sich vollständig integrieren. Wir erhalten dabei eine in einer festen, das Zentrum ent-

[1]) Anm. bei der Korrektur. Seien m_0 und $\overline{m}_0$ die Ruhmassen des Elektrons bzw. des Kerns in der unendlichen Entfernung, μ_0 und $\overline{\mu}_0$ deren Ruhmassen bei der gegenseitigen Entfernung r, dann erhält man aus dem Satze von der Trägheit der Energie die Gleichung $\mu_0 + \overline{\mu}_0 = m_0 + \overline{m}_0 - \frac{e^2 Z}{c^2 r}$. Aus dieser Gleichung kann man auf keinerlei Weise die Abhängigkeit der Elektronenruhmasse einzeln und der Kernruhmasse einzeln von deren gegenseitigem Abstand ableiten. Das in unserem Artikel behandelte Modell ist also ein sozusagen „idealisiertes" Modell des wasserstoffähnlichen Atoms (bei festem Kerne); die Feinstruktur der von diesem Modell ausgestrahlten Spektrallinien ist keineswegs mit der Feinstruktur der wirklichen wasserstoffähnlichen Spektren (H und He^+) identisch. Das oben behandelte, aus einem im Kraftfeld sich bewegenden Elektron bestehende mechanische System ist ein einfaches Beispiel der dem Einsteinschen Satze von der Trägheit der Energie genügenden Dynamik (wie z. B. der Plancksche Oszillator das einfachste Beispiel der Quantendynamik liefert). Die Verallgemeinerung der in diesem Artikel gewonnenen Resultate auf kompliziertere (aus zwei Körpern bestehende) Systeme bietet fast unüberwindliche Schwierigkeiten.

haltenden Ebene verlaufende rosettenförmige Kurve. Das Elektron bewegt sich in einer Ellipse, deren Perihel sich nach jedem vollen Umlauf des Elektrons ein wenig verschiebt. Der Umlaufssinn dieser Perihelbewegung ist dem Umlaufssinn der Perihelbewegung in der Sommerfeldschen Theorie ganz entgegengesetzt. Wir haben auch die Wilson-Sommerfeldschen Quantenbedingungen eingeführt und die Abhängigkeit der Energiekonstante von zwei Quantenzahlen angegeben. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind von denjenigen von Sommerfeld sehr verschieden.

Zum Schluß haben wir die wichtigsten das Spektrum unseres Modells betreffenden Resultate noch auf zwei anderen Wegen abgeleitet (nach der Hamilton-Jacobischen Methode und nach der Störungsmethode von Bohr).

Kiew, November 1925.

[Mitteilung[1]) aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.]

Intensitätsverteilung in der Feinstruktur (Trabanten) des Quecksilbertriplets $2p_i - 2s$.

Von **J. L. Snoek jr** in Utrecht.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. Januar 1926.)

Es zeigt sich, daß das Intensitätsverhältnis der Satelliten in Quecksilberlampen stark gestört wird durch Selbstumkehrung, auch bei geringen Stromstärken, wo die Intensitätsverhältnisse sich als unabhängig von der Stromstärke erweisen. Das Licht eines Geißlerrohres mit dünner Kapillare gibt wahrscheinlich die besten Verhältnisse. Letztere sind für $\lambda = 5461$ Å und $\lambda = 4048$ Å gemessen ($2p_2 - 2s_1$ und $2p_0 - 2s_1$). $\lambda = 4048$ Å zeigt einen bisher unbekannten Satelliten bei $\lambda + 0{,}040$ Å, der sehr lichtschwach ist.

Einführung. In der Literatur über die Komplexstruktur der Spektrallinien einiger schweren Elemente (Hg, Cd, Bi) wird im allgemeinen mitgeteilt, daß das Auftreten der Satelliten und ihre Intensität stark von den Umständen abhängt, unter denen die Lichtemission stattfindet[2]).

Es war nun unser Ziel, die Intensitätsverhältnisse der Satelliten unter verschiedenen Umständen zu bestimmen, wobei sowohl die Stromstärke als auch die Lichtquelle variiert wurde.

Vorläufig wurden nur die Linien $\lambda = 5461$ Å, $\lambda = 4359$ Å und $\lambda = 4048$ Å mit ihren Satelliten untersucht.

Diese werden in der Sommerfeldschen Bezeichnung mit: $2p_2 - 2s_1$, $2p_1 - 2s_1$ und $2p_0 - s_1$ bezeichnet.

Experimentelles. Im folgenden gebe ich die Methode zur Messung der Intensitäten an. Die Lichtquelle war eine Quecksilberdampflampe Q oder ein Geißlerrohr. Mittels der Linse L_1 wurde die Lichtquelle Q auf dem Spalt Sp eines Monochromators abgebildet. Dieser Monochromator besteht aus der Linse L_2, einem Prisma Pr und einem Hohlspiegel R. Der Monochromator isoliert die zu untersuchenden Linien und bildet sie auf dem Kollimatorspalt einer Stufengitteranordnung (KEC) ab (Fig. 1).

Das Interferenzbild wurde weiter mittels eines Linsensystems stark vergrößert auf die photographische Platte geworfen.

Das Stufengitter war ein Hilgersches mit 20 Platten, deren Dicke 0,99 mm betrug; die Stufenbreite war 0,95 mm.

---

[1]) Mitgeteilt vom Direktor Prof. L. S. Ornstein.

[2]) L. Janicki, Ann. d. Phys. (4) **9**, 36—79, 1906; Ch. Fabry und Perot, Journ. d. phys. (3) **9**, 369—382, 1900.

Die Intensitätsmarken wurden mittels geeigneter Diaphragmierung an der Stelle A hergestellt.

Vor dem Stufengitter wurde das Licht in bestimmten Verhältnissen durch einen vertikal verstellbaren Schirm A abgeblendet. Dabei ändert sich die Natur der Interferenzerscheinung nicht. Die erforderliche homogene Lichterfüllung des Gitters wurde jedesmal photographisch kontrolliert.

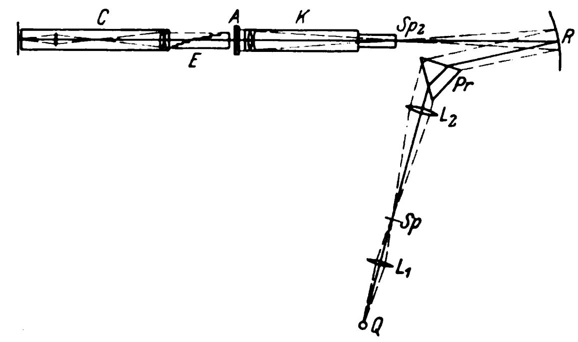


Fig. 1.

Diese Abschwächungsanordnung hat den Vorteil, daß sie von der Wellenlänge unabhängig, also auch ohne weiteres im Violetten brauchbar ist.

Während des Experiments soll die Lichtquelle konstante Lichtstärke haben; dafür wurde Sorge getragen und entsprechende Kontrollmessungen ausgeführt.

Das gebrauchte Stufengitter war ein sehr gutes, ohne Geister. Das theoretisch berechnete Auflösungsvermögen stimmte mit dem experimentell ermittelten überein. Zum Beispiel war bei einer Wellenlänge 5461 Å eine Differenz von 0,030 Å noch gut erkennbar. Das theoretische Auflösungsvermögen ist 0,026 Å.

Wie bekannt, stimmen die gemessenen Intensitätsverhältnisse im Interferenzbild nicht mit den Verhältnissen der Linien, wie sie die Lichtquelle aussendet, sondern sind eine Funktion der Stelle im Interferenzbild. Im hiesigen Institut ist dies Problem exakt durchgeprüft und die Theorie weiter ausgearbeitet[1]).

Die Intensitätsverteilung im Interferenzbilde wird bei jedem Stande des Gitters gegeben durch eine Formel von der Gestalt

$$J = J_0 \frac{\sin^2 x}{x^2}.$$

[1]) H. C. Burger und P. H. v. Cittert, Kon. Ak. v. Wet. **29**, 1920; W. C. v. Geel, Rev. d. Optique **2**, 445—451, 1923.

Hier ist J_0 die Intensität an der Stelle des direkten Spaltbildes (Beugungswinkel Null). Die Größe x ist proportional der Entfernung der Linien vom direkten Spaltbilde und ist durch Messung zu bestimmen.

Die Theorie setzt uns in den Stand, aus der Intensitätsverteilung des Interferenzbildes auf der Platte die Intensität des Spektralgebildes als Funktion der Wellenlänge zu bestimmen.

Indem wir das Intensitätsverhältnis in verschiedenen Ordnungen und mit verschiedenen Orientierungen des Gitters ermitteln, haben wir eine Kontrolle der Messungen.

Ergebnisse. 1. Zuerst wurde die Linie $\lambda = 5461$ Å mit ihren Satelliten untersucht. Lichtquelle war eine Cooper-Hewitt-Quarzlampe. Bestimmt wurde das Intensitätsverhältnis der Satelliten in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Es zeigte sich, daß beim Ändern der Stromstärke das Intensitätsverhältnis der Satelliten sich nicht meßbar ändert, aber wohl bei größeren Stromstärken das Verhältnis der Satelliten zur Hauptlinie. Bei wachsender Stromstärke nimmt die Intensität der Satelliten viel stärker zu als die der Hauptlinie. Auch wurden dabei die Linien verbreitert, und die Hauptlinie zeigte deutlich Selbstumkehrung.

Bei kleineren Stromstärken blieb das Verhältnis der Satelliten zur Hauptlinie konstant; später zeigte sich, das dennoch die Selbstumkehrung eine Rolle gespielt hat und die gemessenen Intensitätsverhältnisse nicht richtig sind.

Die Messungen gaben:

Tabelle 1 (λ 5461, Quecksilberdampflampe)[1]).

Differenz geg. die Hauptlinie	— 0,240	— 0,101	— 0,064	0	+ 0,084	+ 0,129 Å
Intensität	10	10	16	100	29	9

2. Eine zweite Messung wurde mit einer wassergekühlten Lummer-Gehrckelampe vorgenommen. Das Licht kam aus einer „end-on“ Kapillare von 15 cm Länge. Schon ein qualitativer Vergleich der Platten zeigte hier eine noch stärkere Selbstumkehrung. Das ist leicht verständlich, weil die Dampfschicht viel dicker ist als bei einer Cooper-Hewittlampe.

3. Um die Selbstumkehrung möglichst zu beseitigen, wurde jetzt eine Lichtquelle mit einer Dampfschicht von geringer Dicke angewendet. Dazu nahm ich ein Geißlerrohr, und zwar diente als Lichtquelle eine Stelle des Rohres, wo die Kapillare eine Einschnürung hatte.

[1]) Die hier gegebenen Wellenlängendifferenzen sind die aus der Aufnahme gefundenen Werte. Vgl. Bemerkung.

Jetzt wurden die Linien viel schärfer und die Intensitätsverhältnisse in beträchtlicher Weise abgeändert. Die Kontraste wurden viel größer. Bemerkenswert ist dabei, daß die Reihenfolge der Intensitäten der Satelliten stets dieselbe bleibt.

Es sind also auch in der Cooper-Hewittlampe die Verhältnisse noch sehr durch die Selbstumkehrung gestört.

Setzen wir wieder willkürlich die Intensität der schwächsten Komponente = 1, so ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2 (λ 5461, Geißlerrohr).

Differenz geg. die Hauptlinie	— 0,240	— 0,101	— 0,064	0	+ 0,084	+ 0,129
Intensität	2,33	$3{,}0^6$	9,25	100	13,2	2,99

Ein Vergleich der Verhältnisse des stärksten Satelliten zur Hauptlinie bei verschiedener Stromstärke lieferte dasselbe Ergebnis.

4. Nun wurde weiter die Linie 4359 Å untersucht. Janicki nennt hier Satelliten solche Linien, die von unserem Gitter nicht aufgelöst werden können. Das machte sich auch auf der photographischen Platte deutlich merkbar, und es war unmöglich, hier quantitative Messungen auszuführen. Jedoch war wiederum leicht zu konstatieren, daß die Kontraste im Geißlerrohr beträchtlich größer sind als bei der Cooper-Hewittlampe.

5. Viel günstiger ist die Erscheinung bei $\lambda = 4047$ Å, wo die Satelliten deutlich getrennt sind. Das Geißlerrohr gab sehr scharfe Linien. Ich fand zwischen den Hauptlinien und $\lambda + 0{,}063$ einen bisher unbekannten lichtschwachen Satelliten, dessen Intensität natürlich weniger genau gemessen werden konnte und der die Wellenlänge $\lambda + 0{,}040$ hat.

Ein Blick auf die Reproduktion einer Aufnahme dieser Linien von Janicki (l. c.) überzeugte uns, daß er sie nicht hat finden können, weil die Linien bei ihm zu breit waren. Sie werden auch von Janicki als „sämtlich verwaschen" bezeichnet.

Es zeigte sich hier auch wieder, daß die Kontraste zunehmen, und zwar maßen wir größere Kontraste, wenn wir einem Teil der Kapillare eine Einschnürung gaben. Man stößt aber bald auf eine untere Grenze der Schichtdicke, wobei der Widerstand der Kapillare zu groß wird.

Das Ergebnis der Messungen ist:

Tabelle 3 (λ 4048, Geißlerrohr).

Differenz gegen die Hauptlinie	— 0,110	— 0,050	0	+ 0,040	+ 0,063 Å
Intensität	11,5	20,3	100	3	10,9



Es ist wahrscheinlich, daß auch im Geißlerrohr die Selbstumkehrung noch eine Rolle spielt, daß also die Kontraste im idealen selbstumkehrfreien Fall noch etwas größer sein könnten.

Mit größter Sorgfalt habe ich untersucht, ob eine Änderung des Verhältnisses des stärksten Satelliten zur Hauptlinie auftritt, wenn die Stromstärke innerhalb möglichst weiter Grenzen variiert wird.

Er war aber völlig unabhängig von der Stromstärke, während die Intensität im Verhältnis 1 : 4 zunahm.

Bemerkung. Folgende Tabelle zeigt, wie vorzüglich die gemessenen Wellenlängendifferenzen mit den Aufgaben Janickis übereinstimmen. Es ergibt sich für $\lambda = 5461$ Å:

Janicki	— 0,232	— 0,099	— 0,066	0	+ 0,088	+ 0,133
Eigene Messung	— 0,240	— 0,101	— 0,064	0	+ 0,084	+ 0,129

und für $\lambda = 4048$ Å

Janicki	— 0,111	— 0,051	0	—	+ 0,067
Eigene Messung	— 0,110	— 0,050	0	+ 0,040	+ 0,063

Zum Schluß möchte ich noch Herrn Dr. H. C. Burger für sein förderndes Interesse herzlich danken.

Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte.

Von **Johann Kudar** in Szeged.

(Eingegangen am 9. Januar 1926.)

Es wird versucht, durch eine Mittelungsoperation (im Sinne von Heisenberg) zu einer Vereinigung der Neigungstheorie und der relativistischen Deutung der Dubletts zu kommen. Der dazu notwendige (und für Li bestätigte) Zusammenhang zwischen der relativistischen Energie und der magnetischen Wechselwirkungsenergie führt zu einer Erweiterung des Korrespondenzprinzips, wodurch man den empirischen Auswahlregeln der Dublettspektren gerecht werden kann. Das Wesen der „quantentheoretischen Zweideutigkeit" ist im Auftreten „virtueller" Quantenvorgänge zu suchen, und die halben Quantenzahlen sind durch Mittelungen zwischen ganzen Quantenzahlen zu ersetzen. So erhält man die Quantenfrequenzen als mehrfache Integrale der der ursprünglichen Modellvorstellung zugehörigen klassischen Frequenzen. Im Rahmen der vorgeschlagenen Auffassung können auch die Zeemaneffekte der Alkalien sinngemäß erklärt werden, ohne irgend eine magneto-mechanische Anomalie anzunehmen. Die magneto-mechanische Anomalie (ebenso auch die andere Anomalie: das Versagen des Korrespondenzprinzips in der relativistischen Theorie der Dubletts) kommt als eine scheinbare Tatsache zum Ausdruck, wenn man der gewonnenen Frequenzformel eine unmittelbare quasimechanische Bedeutung (ohne Bezugnahme auf die angewandte mehrfache Mittelung) zuschreibt und die Frequenzformel aus dieser unmittelbaren Modellvorstellung durch einfache Anwendung der Quantenbedingungen abzuleiten trachtet.

§ 1. Den beiden Formalismen, die zur Erklärung der Multiplettstruktur aufgestellt wurden, liegen verschiedene Modellvorstellungen zugrunde[1]). Wentzel[2]) hat eine vielversprechende Idee aufgeworfen, durch welche vielleicht eine korrespondenzmäßige Verbindung zwischen diesen scheinbar einander widersprechenden Formalismen ermöglicht wird. Vor kurzem hat Verfasser[3]) darauf hingewiesen, daß sich eine solche Verbindung der relativistischen und der magnetischen Theorie der Dubletts natürlicherweise darbietet, wenn man die relativistische und die magnetische Dublettformel im Falle nicht eindringender Bahnen des Leuchtelektrons betrachtet.

Es ist nämlich in diesem Falle die relativistische Intervallformel

$$\Delta \nu_{\text{rel}} = \frac{R\alpha^2}{n^3} \cdot \frac{1}{k(k-1)}, \tag{1}$$

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 373 und 765, 1925; W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.

[2]) ZS. f. Phys. **33**, 849, 1925. Der dritte Quantenansatz, S. 852—853.

[3]) Das Korrespondenzprinzip und die Dublettspektren, Phys. ZS. 1926.

worin R die Rydbergfrequenz, α die Feinstrukturkonstante, n die effektive Hauptquantenzahl des Leuchtelektrons, k und $k-1$ dessen Impulsquantenzahlen bedeuten. Diese Formel gibt für $n = 2$, $k = 2$ die Breite des $2p$-Dubletts des Lithium hinreichend genau an[1]).

Die magnetische Dublettformel[2])

$$\Delta \nu_{\text{magn}} = \frac{R\alpha^2}{n^3} \cdot \frac{1}{K^2} \tag{2}$$

ergibt näherungsweise dieselben Werte wie (1), wenn man für K die halbe Zahl zwischen k und $k-1$ einsetzt.

Es gilt zwischen (1) und (2) der Zusammenhang:

$$\Delta \nu_{\text{rel}} = \int_{k-1}^{k} \Delta \nu_{\text{magn}}\, dK. \tag{3}$$

Nach Verfasser[3]) wäre der physikalische Sinn dieser Relation in einer Erweiterung des Korrespondenzprinzips (Korrespondenz zwischen „realen“ und „virtuellen“ Quantenvorgängen) zu suchen. So können wir uns das Entstehen eines Dubletts folgendermaßen vorstellen:

Der Atomrumpf (K-Schale) ist mit dem Leuchtelektron (mit dem Impuls K) magnetisch gekoppelt. Den beiden geneigten Stellungen des Rumpfes entspricht die magnetische Energiedifferenz (2), da die azimutale Quantenzahl K des Leuchtelektrons unverändert bleibt. Die quantentheoretische Kopplung fordert noch eine Integration in bezug auf K. Die so gewonnene Energiedifferenz (3) ist gleich der relativistischen Energiedifferenz einer n_k- und einer n_{k-1}-Bahn des Leuchtelektrons, vorausgesetzt aber, daß der Rumpf kein resultierendes Impulsmoment besitzt. Der magnetischen Wechselwirkung zwischen Rumpf und Leuchtelektron würde sozusagen eine korrespondenzmäßige Rolle zukommen.

§ 2. Über die Rolle der ganzen und halben Quantenzahlen erfahren wir folgendes: Die wasserstoffähnlichen Quantenzustände sind ausschließlich durch ganze Quantenzahlen ausgezeichnet. Halbe Quantenzahlen treten überall auf, wo eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen im Atom ausgeübt wird.

Das Auftreten von halben Quantenzahlen zwingt uns zu einer besonderen Formulierung der Quantenansätze für gekoppelte Systeme. Wenn wir den Standpunkt einnehmen, daß die wahren Quantengesetze nur ganze

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **25**, 46, 1924.

[2]) Derselbe, ZS. f. Phys. **24**, 95, 1924; W. Heisenberg, ebenda **8**, 286—287, 1922.

[3]) l. c., wo mit Hilfe von (3) die Auswahlregeln der Dubletts abgeleitet sind.

Quantenzahlen enthalten dürfen, so können wir das folgende allgemeine Prinzip aufstellen:

Die Eigenenergie[1]) ist durch die gewöhnlichen (ganzzahligen) Quantenansätze der mehrfach periodischen Systeme charakterisiert, während die Wechselwirkungsenergie, in der also die Kopplung der Elektronen zum Ausdruck kommt, in bezug auf jede der darin vorkommenden „Kopplungsquantenzahlen“ (d. h. Impulsmomente und ihrer Komponenten auf die innere und äußere Feldrichtung) zwischen aufeinanderfolgenden ganzen Zahlen zu mitteln ist, um die wahre Quantenenergie zu erhalten[2]).

Wir werden sehen, daß dieses Prinzip eine einfache Ableitung der Zeemaneffekte der Dubletts ermöglicht.

Zuerst möchten wir bemerken, daß bei der Ableitung der magnetischen Formel (2) angenommen wurde, daß die Komponente des Rumpfes auf die Richtung des Leuchtelektronenimpulses in der einen Stellung 1/2, in der anderen —1/2 ist. Natürlich ist eine solche Richtungsquantelung im Rahmen der gewöhnlichen Quantengesetze unmöglich. Wir haben es aber hier mit einem Kopplungssystem zu tun, es ist also über die Energie eine Mittelung auszuführen. So wird der magnetische Energiezuwachs in der einen „Stellung“ des Rumpfes[3]):

$$\int_0^1 \frac{R\alpha^2}{n^3}\cdot\frac{1}{K^2}\, m\, dm = \frac{R\alpha^2}{n^3}\cdot\frac{1}{K^2}\cdot\frac{1}{2},$$

in der anderen:

$$\int_{-1}^0 \frac{R\alpha^2}{n^3}\cdot\frac{1}{K^2}\, m\, dm = -\frac{R\alpha^2}{n^3}\cdot\frac{1}{K^2}\cdot\frac{1}{2},$$

worin m die Komponente des Rumpfimpulses bedeutet. Damit ist die erwähnte scheinbar halbzahlige Richtungsquantelung aus unserem Prinzip gefolgert.

§ 3. Um die g-Formeln der Alkalien abzuleiten, werden wir von der folgenden klassisch-mechanischen Vorstellung ausgehen:

---

[1]) Vgl. W. Heisenberg, l. c. ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925, und G. Wentzel, l. c. ZS. f. Phys. **33**, 849, 1925, Nachtrag S. 854.

[2]) Das Mittelungsverfahren wurde zuerst von Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 291, 1925, dann von Wentzel, Ann. d. Phys. **76**, 803, 1925, und l. c. ZS. f. Phys., eingeführt.

[3]) Man sieht, daß es sich hier nicht um eine Stellung, sondern um einen virtuellen Quantenübergang zwischen zwei Stellungen handelt.

Das Leuchtelektron, dessen Impulsmoment K ist, induziert ein inneres Magnetfeld. Der Rumpf (mit dem Impulsmoment $R \doteq 1$) präzessiert um die Richtung von K. In einem schwachen äußeren Felde wird das Leuchtelektron zusammen mit dem zugekoppelten Rumpf um die Feldrichtung präzessieren. Wenn wir das äußere Feld wachsen lassen, wird der Rumpf von dem Leuchtelektron entkoppelt werden, und er wird in einem hinreichend starken Felde um die Feldrichtung selbständig eine Präzession ausführen.

Der Energiezuwachs eines Elektrons mit der azimutalen Quantenzahl J beträgt im äußeren Felde H:

$$\varDelta E = h \cdot o \cdot J \cdot \cos (J H),$$

worin

$$o = \frac{e H}{4 \pi m c}$$

die normale Larmorfrequenz bedeutet.

Der gesamte (d. h. vom äußeren und inneren Magnetfeld verursachte) Energiezuwachs des Alkaliatoms ist also durch

$$\varDelta E = h \cdot o [K \cos (K H) + R \cos (R H)] + h \cdot o_i R \cos (R K) \tag{4}$$

gegeben, wobei K das Impulsmoment des Leuchtelektrons, $R = 1$ das des Rumpfes (im Quantenmaß), endlich o_i die vom Leuchtelektron verursachte innere Larmorfrequenz bedeutet. Bei schwachem äußeren Felde ist der Rumpf mit dem Leuchtelektron gekoppelt, und R präzessiert um die Richtung von K. Es gilt bekanntlich:

$$\cos (R H) = \cos (R K) \cos (K H) - \sin (R K) \sin (K H) \cos \psi,$$

worin ψ den Präzessionswinkel von R um K bedeutet. Auf der rechten Seite dieser Relation verändert sich nur ψ während der inneren Präzession. Es wird also der zeitliche Mittelwert von $\cos (R H)$:

$$\overline{\cos (R H)} = \cos (R K) \cos (K H).$$

So folgt aus (4)

$$\varDelta E = h \cdot o \left(1 + \frac{m_i}{K}\right) m + h \cdot o_i m_i, \tag{5}$$

wobei $m = K \cos (K H)$ und $m_i = R \cos (R K) = \cos (R K)$ bedeuten. Dabei gilt $|m_i| \leqq 1$.

Da (5) eine (vom äußeren Felde gestörte) Wechselwirkungsenergie darstellt, müssen wir nach § 2 in bezug auf m_i, m und K integrieren.

*



Nach Mittelung über m_i und m ergibt sich aus (5):

$$\left.\begin{aligned} h\,.\,\Delta\nu_+ &= \int\limits_{m-1}^{m}\int\limits_{0}^{1}\Delta E\,dm\,dm_i = h\,.\,o\left(1+\frac{1}{2K}\right)\left(m-\frac{1}{2}\right)+h\,\frac{o_i}{2},\\ h\,.\,\Delta\nu_- &= \int\limits_{m-1}^{m}\int\limits_{-1}^{0}\Delta E\,dm\,dm_i = h\,.\,o\left(1-\frac{1}{2K}\right)\left(m-\frac{1}{2}\right)-h\,\frac{o_i}{2}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

In diesen Formeln erhalten wir schon die g-Werte der Dubletts:

$$g = 1 \pm \frac{1}{2K}, \quad (7)$$

wenn wir $K = 3/2,\ 5/2,\ 7/2, \ldots$ setzen. In (6) bedeutet m eine ganze, also $m - \frac{1}{2}$ eine halbe (positive oder negative) Zahl. Es gilt für $\Delta\nu_+$ empirisch: $\left|m - \frac{1}{2}\right| \leqq K$ und für $\Delta\nu_-$: $\left|m - \frac{1}{2}\right| \leqq K - 1$.

Da o_i die neigungstheoretisch zu berechnende Dublettbreite ist, müssen wir $\Delta\nu_+$ und $\Delta\nu_-$ nach (3) und § 2 noch in bezug auf K integrieren:

$$\Delta\nu' = \int\limits_{k-1}^{k}\Delta\nu_{\pm}\,dK = o\left(1 \pm \frac{\log\frac{k}{k-1}}{2}\right)\left(m-\frac{1}{2}\right) \pm \frac{1}{2}\int\limits_{k-1}^{k} o_i\,dK. \quad (6')$$

Hier ist $\int\limits_{k-1}^{k} o_i\,dK$ die feldlose relativistische Dublettbreite.

In (6') gilt die Bedingung für m:

$$\left.\begin{aligned} |m| &\leqq k \text{ für das obere Vorzeichen,}\\ |m| &\leqq k-1 \text{ für das untere Vorzeichen.} \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Diese empirische Bedingung ist im Einklang mit der relativistischen Dublett-Theorie, die dem einen Term (oberes Vorzeichen) k, dem anderen (unteres Vorzeichen) $k - 1$ als azimutale Quantenzahl zuschreibt.

Aus (6') folgt die g-Formel:

$$g' = 1 \mp \frac{\log\frac{k}{k-1}}{2}, \quad (7')$$

worin $k = 2, 3, 4, \ldots$

Die quantitative Differenz zwischen (7) und (7') ist für $k \geqq 3$ kleiner als 1 Prozent. Nur für die p-Terme ($k = 2$) ergibt sich eine Differenz von 1 bis 2 Prozent.

Die rationale g-Formel steht derart der logarithmischen gegenüber, wie die magnetische Intervallformel der relativistischen.

In einem starken äußeren Felde ist der magnetische Energiezuwachs (nach Vernachlässigung von o_i)

$$\Delta E = h \cdot o \, [K \cos(KH) + R \cos(RH)].$$

Der Rumpf ist vom Leuchtelektron entkoppelt und direkt zur Richtung von H gequantelt. So wird:

$$\Delta E = h \cdot o \, (m + m'),$$

worin $m = K \cos(KH)$ und $m' = R \cos(RH) = \cos(RH)$ ist. Nach Mittelung über m' wird

$$\int_0^1 \Delta E \, dm' = h \cdot o \left(m + \frac{1}{2}\right),$$

$$\int_{-1}^0 \Delta E \, dm' = h \cdot o \left(m - \frac{1}{2}\right),$$

woraus die Integration nach m ergibt

$$\left.\begin{aligned} \Delta \nu_+ &= o \cdot m, \\ \Delta \nu_- &= o \, (m - 1). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Hier gilt für die ganze Zahl m ebenfalls die Bedingung (8).

Es war also möglich, durch Anwendung des in § 2 ausgesprochenen Quantelungsprinzips auf ein magneto-mechanisch normales Dublettmodell den Einfluß von schwachen und starken Magnetfeldern zu erklären. Nach dem angewandten Quantenansatz folgt die zur Wechselwirkung gehörige wahre („reale“) Quantenenergie aus der einfach gequantelten Energie durch Integration in bezug auf die „Kopplungsquantenzahlen“. Neben den realen Quantenfrequenzen treten virtuelle Quantenfrequenzen korrespondenzmäßig auf, und diesen virtuellen Quantenfrequenzen korrespondieren zuletzt die klassischen Frequenzen.

Über eine Abschätzung der Leuchtdauer der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission aus dem Verhalten derselben beim Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum[1]).

Von **Benjamin Markus Bloch** in Prag.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1926.)

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, auf indirektem Wege eine obere Grenze für die Leuchtdauer der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission zu finden. Zu diesem Zwecke wird das Verhalten der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission in bezug auf den Starkeffekt beim Übergang aus einem elektrischen Feld in einen feldfreien Raum untersucht. Aus den Ergebnissen der Versuche folgt für die Leuchtdauer eine obere Grenze von der Größenordnung 10^{-10} sec.

Versuche zur Bestimmung der Leuchtdauer der Kanalstrahlenemission, d. h. der Zeit, die verfließt, während die Intensität einer von einem Atom ausgesendeten Linie von ihrem Maximalwert J_0 auf den Wert $J = J_0 : e$ sinkt, wurden zuerst von J. Stark[2]) angestellt. Diesen Versuchen konnten jedoch keine quantitativen Resultate entnommen werden. Qualitativ schien es, als nehme die Leuchtdauer mit wachsender Frequenz zu.

Versuche, die auch genaue quantitative Resultate für das Abklingen der Intensität lieferten, wurden von W. Wien[3]) angestellt. [Ähnliche Versuche wurden später auch von Dempster[4]) ausgeführt.] Bei diesen Versuchen zeigte es sich, daß die Intensität der Kanalstrahlenemission nach einer Exponentialfunktion abnahm. Der Dämpfungsfaktor, der hier mit $1/T$ bezeichnet werden möge, ergab sich zu

$$\frac{1}{T} = 4{,}35 \,.\, 10^7 \,\mathrm{sec}^{-1},$$

und zwar sowohl für H_α als auch für H_β, H_γ und andere Linien. Eine Abhängigkeit dieses Faktors von der Frequenz konnte bei diesen Versuchen nicht festgestellt werden.

Wien deutete zuerst die Ergebnisse seiner Versuche auf folgende Weise: Die n angeregten Atome, die aus dem Entladungsraum in den hoch evakuierten Beobachtungsraum treten, beginnen in einem gewissen Zeitmoment gleichzeitig zu leuchten und nach einer Zeit

$$T = \frac{1}{4{,}35 \,.\, 10^7} \,\mathrm{sec} = 2 \,.\, 10^{-8} \,\mathrm{sec}$$

---

[1]) Auszug aus der Prager Dissertation.

[2]) J. Stark, Ann. d. Phys. **49**, 731, 1916.

[3]) W. Wien, ebenda **60**, 597, 1919.

[4]) Dempster, Astrophys. Journ. **57**, 193, 1923.

ist die Intensität dieser Emission von ihrem Maximalwert auf den e-ten Teil desselben gesunken. Das T, das sich aus den Wienschen Versuchen ergibt, würde also die Leuchtdauer bedeuten. Bei dieser Deutung mußte man annehmen, daß die Verweilzeit, die Zeit, während welcher das Atom im angeregten Zustand verharrt, sehr gering ist im Verhältnis zur Ausstrahlungszeit. Legt man den Vorgängen bei der Lichtemission die quantentheoretischen Vorstellungen zugrunde und nimmt man überdies an, daß die Ausstrahlungszeit sehr kurz ist im Verhältnis zur Verweilzeit, so ist eine zweite[1]) Deutung plausibler. Die jeweilige Intensität einer emittierten Linie hängt jetzt hauptsächlich von der Anzahl der Atome ab, die in dem betreffenden Moment aus dem angeregten Zustand in den nicht angeregten übergehen, diese Anzahl aber ist proportional der Zahl der Atome, die in jenem Moment überhaupt zu der betreffenden Linie angeregt sind. Bei der Wienschen Versuchsanordnung nimmt nun die Zahl der in den Beobachtungsraum eingetretenen, angeregten Atome nach einer Exponentialfunktion ab, wo im Exponenten der e-Funktion als Dämpfungsfaktor die reziproke Verweilzeit steht. Nimmt man nun die reziproke Verweilzeit gleich dem von Wien gefundenen Abklingungsfaktor an, dann sind die Ergebnisse der Wienschen Versuche lediglich durch die Verweilzeit (Lebensdauer) bedingt, während die Leuchtdauer noch viel kleiner als diese anzunehmen ist.

Aus der angestellten Überlegung geht hervor, daß man aus den Wienschen Versuchen zwar die Zeitfunktion entnehmen kann, nach der die gesamte Intensität abklingt, es läßt sich aber aus ihnen nicht entscheiden[2]), durch welchen von den beiden genannten Faktoren diese Abnahme hauptsächlich bedingt ist. Dasselbe gilt von jedem Versuch, der direkt die Abklingung untersucht. Um diese Frage zu entscheiden, müßte man Versuche anstellen, deren Ergebnisse verschieden ausfallen würden, je nachdem die eine oder die andere Annahme zutrifft. Aus der Größenordnung der Resultate, die sich bei solchen Versuchen ergeben würden, könnte man dann die Entscheidung treffen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein derartiger Versuch unternommen, der auf Anregung von Prof. Rausch v. Traubenberg[3]) nach folgender Überlegung ausgeführt wurde: Kanalstrahlen durchlaufen ein Gebiet G. In dem einen Teil dieses Gebietes, in G_1, befinde sich ein elektrisches Feld, G_2 sei feldfrei. Der Kanalstrahl verlaufe von G_1 nach

[1]) Vgl. W. Wien, Kanalstrahlen, 2. Aufl., S. 297.
[2]) Vgl. W. Wien, Ann. d. Phys. **76**, 123, 1925.
[3]) H. Rausch v. Traubenberg, Phys. ZS. **25**, 607, 1924.

G_2. Diejenigen Kanalstrahlteilchen, die in G_1 angeregt werden und dort auch mit ihrer Emission beginnen, müssen den Starkeffekt zeigen. Der Starkeffekt des im Felde emittierten Lichtes muß solange anhalten, wie die Emission überhaupt dauert. Bewegen sich die Kanalstrahlteilchen sehr rasch, so müßte bei einem bestimmten Verhältnis zwischen Leuchtdauer und Kanalstrahlengeschwindigkeit der Starkeffekt noch eine bestimmte Strecke in den feldfreien Raum hinübergebracht werden. Umgekehrt kann man aus der Art dieses Hinüberschleppens bei einer bekannten Kanalstrahlengeschwindigkeit auf die Leuchtdauer schließen.

Die Versuche wurden mit Wasserstoffkanalstrahlen in einer Lo Surdo-Röhre ausgeführt. Der Durchmesser der Röhre an der Stelle, wo die Kathode sitzt, betrug 6,2 bis 6,3 mm. Die Kathoden, die zuerst verwendet wurden, bestanden aus einem zylinderförmigen Aluminiumstück, das längs eines Achsenschnittes einen engen Schlitz hatte. Später wurden Kathoden verwendet, die aus zwei aufeinander plan geschliffenen Hälften zusammengesetzt waren. Diese Hälften wurden mit Schrauben gegeneinander angezogen. Um den Schlitz zu erhalten, wurde in den oberen Teil der Kathode eine sehr feine Aluminiumfolie hineingelegt, so daß der untere Teil geschlitzt erschien. Der Wasserstoff wurde in einem Kippapparat entwickelt, in Waschflaschen gereinigt und über eine Röhre mit Phosphorpentoxyd in den Vorratsraum geleitet. Von hier gelangte er über ein Kühlgefäß durch eine sehr enge Kapillare in die Röhre. Diese war noch mit einem Mac Leod-Manometer und einer Cenco-Ölpumpe verbunden. Die Röhre wurde mit Induktorium, Quecksilbertauch-Unterbrecher und Gleichrichtervorrichtung betrieben. Die Spannung an der Röhre wurde mit Hilfe einer Funkenstrecke gemessen (Kugelradius 1 cm). Beobachtet wurde mit einem 2-Prismen-Spektrographen und zwar senkrecht zur Richtung der Kanalstrahlen, so daß man den transversalen Starkeffekt erhielt. Die Emission wurde mit Hilfe eines Petzwal-Kondensors (Brennweite 25 cm) auf den Spalt des Spektrographen vergrößert [1]) abgebildet. Anvisiert wurde ein Gebiet, bestehend aus einem Teil des Pinsels von der Kathode und der Kanalstrahlenemission im unteren Teile des Schlitzes. Vor der Kathode, im Pinsel, durchlaufen die Kanalstrahlen ein elektrisches Feld, der Kathodenschlitz dagegen ist — bei passender Wahl des Schlitzes — ganz feldfrei. Das zur Beobachtung gelangende Gebiet erfüllt daher die Bedingungen wie das Gebiet G in der oben angestellten Überlegung. Diese Überlegung gilt natürlich nur

[1]) Das Vergrößerungsverhältnis war 1 : 1,6.



für die bewegte Intensität. Die Druck- und Spannungsverhältnisse in der Röhre mußten daher so gewählt werden, daß eine genügende bewegte Intensität vorhanden sei. Daß eine solche tatsächlich vorhanden war, wurde mit Hilfe des Dopplereffektes nachgewiesen. Zu diesem Zwecke war (nach der Methode von Rau) an der Kathode quer zum Schlitz, senkrecht zur Kanalstrahlenrichtung, ein Glasstäbchen (Durchmesser 2,7 mm) an-

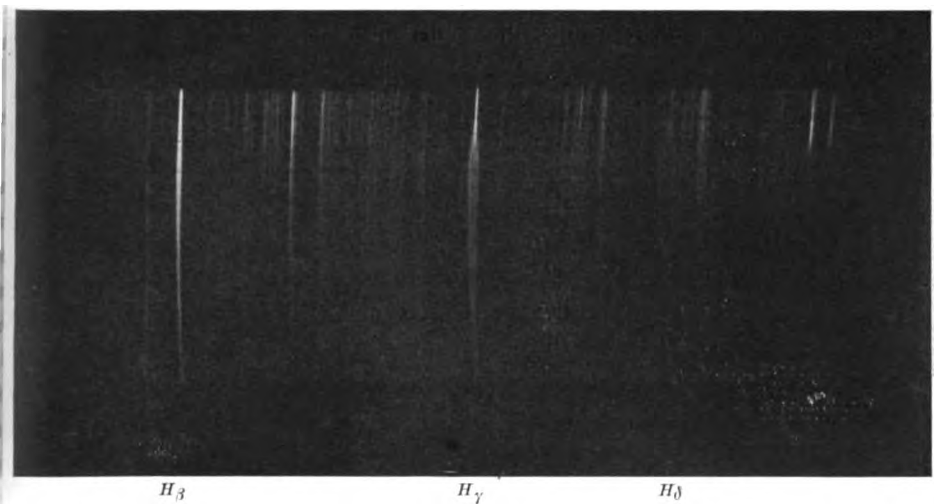


Fig. 1a.

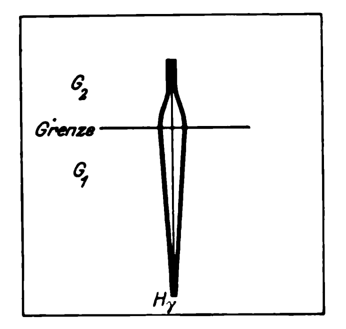


Fig. 1b.

gebracht. Auf diese Weise ist es nämlich möglich, trotz transversaler Beobachtung den Dopplereffekt zu erhalten, und so konnten transversaler Starkeffekt und Dopplereffekt zu gleicher Zeit aufgenommen werden. Um auch die Möglichkeit auszuschalten, daß Licht aus dem Felde vor der Kathode durch Reflexion an der hinteren Röhrenwand in den Schlitz hineingelangt und so das Vorhandensein eines Starkeffektes im feldfreien

Raume vortäuscht, wurde der hintere Teil des Schlitzes mit einer Aluminiumfolie zugemacht.

Bei den Aufnahmen, die in Fig. 1 wiedergegeben werden, wurden noch die zuerst genannten Kathoden verwendet. Aus den Aufspaltungsdeltoiden in der drunterstehenden schematischen[1]) Figur sind diese besonders gezeichnet — ist zu erkennen, daß das Feld in den Schlitz hineingreift und dort stetig auf Null sinkt. Bei diesen Kathoden waren also die Bedingungen nicht erfüllt, die in der oben angeführten Überlegung

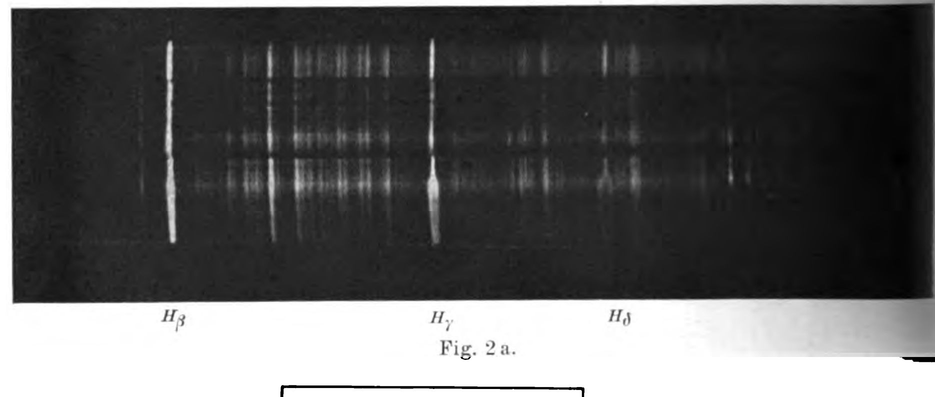


Fig. 2 a.

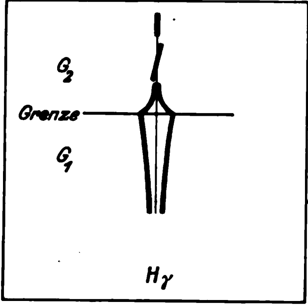


Fig. 2 b.

verlangt werden. Es bestand nur das Problem, den Durchgriff des Feldes zu beseitigen. Es ist klar, warum dies notwendig ist. Solange Durchgriff vorhanden ist, hat man es an der Grenze zwischen G_1 und G_2 und auch noch in G_2 mit einem stetig veränderlichen Felde zu tun. Die Frequenzen, die zwei benachbarten Feldzuständen entsprechen, sind voneinander nur sehr wenig verschieden. Die Wirkung einer Leuchtdauer

[1]) Von den schematischen Figuren soll nur Fig. 3 b auch etwas über die Intensitätsverhältnisse aussagen, während Fig. 1 b und 2 b nur die Gestalt zeigen sollen.

könnte sich hier eventuell bloß in einer Unschärfe der Linien äußern. Das gilt selbstverständlich schon von der Aufspaltung vor der Kathode. Die Methode Feld—feldfreier Schlitz soll eben bewirken, daß den Zuständen vor dem Schlitz und im Schlitz zwei sehr verschiedene Frequenzen entsprechen sollen. Um nun einen ganz feldfreien Schlitz zu erreichen, wurden die zusammengesetzten Kathoden eingeführt. Da war es nämlich

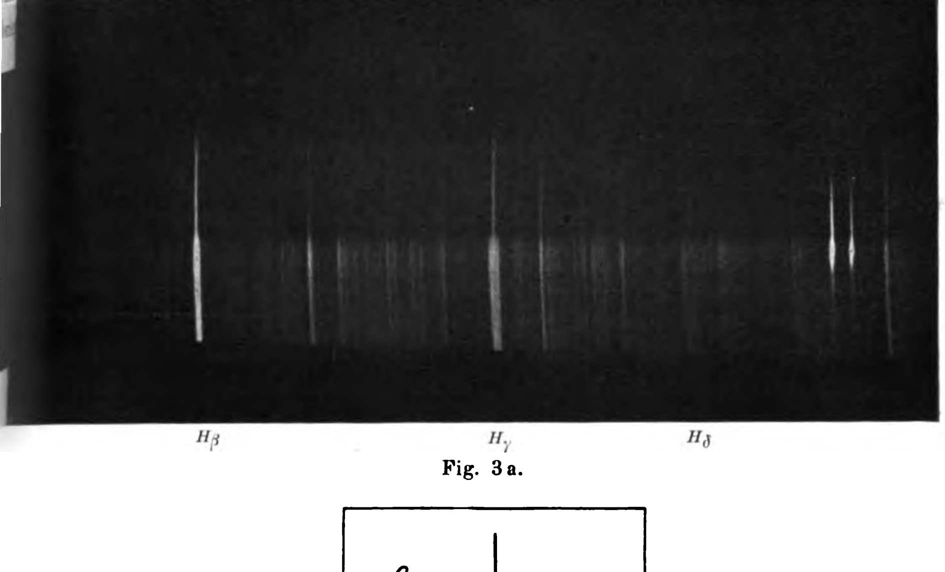


Fig. 3a.

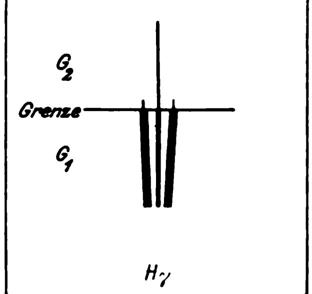


Fig. 3b.

mit Hilfe der Schrauben möglich, den Schlitz beliebig eng zu machen. Die Aufnahme, die in Fig. 2 abgebildet ist, ist bereits mit einer solchen Kathode gemacht. Man sieht, daß der Durchgriff im Verhältnis zur Aufnahme in Fig. 1 bedeutend herabgesetzt ist. Der Schlitz war jetzt etwa 0,1 mm weit. Diese Aufnahme zeigt auch den Dopplereffekt. Bei den weiteren Aufnahmen war es das Hauptziel, den Schlitz so zu wählen, daß der Durchgriff ganz beseitigt wird und dennoch im Schlitz noch

genügend Intensität vorhanden ist. Dies wurde bei einem Schlitz von etwa 0,06 bis 0,07 mm erreicht. Hier wurde auf die Aufnahme des Dopplereffektes verzichtet, da es große Schwierigkeiten machte, die an die Glaswände eng anliegende Kathode mit dem Glasstäbchen in die Röhre hineinzubringen. Es wurde aber immer darauf geachtet, daß bei allen folgenden Aufnahmen dieselben Druck- und Spannungsverhältnisse herrschen, wie bei den Aufnahmen, die den Dopplereffekt zeigen. Fig. 3 zeigt eine Aufnahme, die ganz frei von Durchgriff ist. — Für den Durchgriff ist es charakteristisch, daß das Feld sich stetig dem Nullwert nähert. Die Aufspaltung muß also bei vorhandenem Durchgriff so aussehen, wie auf der Aufnahme in Fig. 1.

Als Kriterium für die Grenze zwischen G_1 und G_2 wurde der Intensitätsunterschied der Linien[1]) in G_1 und G_2 verwendet. Da G_2 ein sehr enger Schlitz ist, so war in ihm die Intensität bedeutend geringer als in dem verhältnismäßig breiten Pinsel. Man darf also annehmen, daß mit dem Aufhören der starken Intensität (s. Fig. 3) auch G_1 zu Ende ist, da ein Durchgriff nicht vorhanden ist. Mit Hilfe des genannten Kriteriums kann man aus den durchgriffsfreien Aufnahmen folgendes entnehmen: Der Starkeffekt bricht in seiner Hauptintensität an der Grenze zwischen G_1 und G_2 zusammen. Nur eine ganz geringe Intensität — geringer als die Intensität der unzerlegten Linien — setzt sich auf eine sehr kurze Strecke (s. u.) in den Schlitz fort.

Nr. der Platte	10^{-3} mm	10^{-3} mm	10^{-3} mm	Druck in Millimeter Quecksilber	Spannung in Millimeter Funkenstrecke	Expositionszeit Stunden
27	150	134	84	0,26—0,3	2,5—3	1,5
28	111					1,5
29	133					2,5
32	144					2,0

Die Zahlen in der ersten Kolonne der Tabelle bedeuten die Nummer der Platten. In der zweiten Kolonne stehen die mit einem Zeisskomparator ausgemessenen Strecken, auf welchen sich der Starkeffekt im Schlitz erstreckt, und zwar für jede Platte der Mittelwert aus drei Messungen. Die dritte Kolonne enthält den aus den vier angeführten Platten sich ergebenden Mittelwert für die genannte Strecke, die vierte den aus dem Vergrößerungsverhältnis errechneten wirklichen Wert. Die weiteren Kolonnen enthalten Angaben über Druck, Spannung und Expositionszeiten. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, beträgt die

1) Vgl. Fig. 3a das Spektrum in der Umgebung von H_γ.

Strecke, auf welcher der Starkeffekt im Schlitz auftritt, 0,084 mm. Die aus dem Dopplereffekt für dieselben Druck- und Spannungsverhältnisse berechnete Geschwindigheit der Kanalstrahlen betrug $4 \cdot 10^7$ cm/sec.

Demnach braucht ein leuchtendes Kanalstrahlteilchen zum Zurücklegen der Strecke 0,084 mm eine Zeit von der Größenordnung 10^{-10} sec.

Dieses experimentelle Ergebnis, daß sich der Starkeffekt in den feldfreien Raum nur auf eine solche Strecke fortsetzt, die von einem Kanalstrahlteilchen in der Zeit von 10^{-10} sec zurückgelegt wird, scheint nun tatsächlich dafür zu sprechen, daß die Leuchtdauer viel kürzer ist als 10^{-8} sec. Dies ergibt sich aus folgender Betrachtung. — Für die Lichtemission gilt die Bohrsche Gleichung

$$h\nu = W_a - W_e.$$

Durch diese Gleichung ist die Frequenz der emittierten Linien bestimmt. Sie hängt ausschließlich vom Zustande der Anfangs- und Endbahn ab.

Über die Art, wie das Energiequantum abgegeben wird, wie die Umwandlung in eine Wellenstrahlung vor sich geht und vor allem über den zeitlichen Verlauf des ganzen Prozesses sagt die Bohrsche Theorie nichts aus. Man könnte erstens [1]) annehmen, die Energieabgabe sei eine differentielle, d. h. das Elektron verläßt seine Anfangsbahn, beginnt sofort oder nach einer sehr kleinen Zeit (sehr klein im Verhältnis zur Dauer der Ausstrahlung) Energie abzugeben, die mit der entsprechenden Frequenz

$$\nu = \frac{W_a - W_e}{h}$$

ausgestrahlt wird. Die Energieabgabe dauert so lange, bis das Elektron seine Endbahn erreicht. In dem Moment beträgt die Summe der abgegebenen Energie gerade $h\nu$. Während die Frequenz für die ganze Strahlung dieselbe war, war die Intensität der emittierten Strahlung in jedem Moment proportional der in dem betreffenden Moment ausgestrahlten Energie. Auf diese Weise würde sich die Abnahme der Intensität durch einen analogen Vorgang erklären wie bei der klassischen Theorie durch die Dämpfung der Elektronenschwingungen.

Man kann aber auch annehmen, daß ein Elektron während des Überganges auf einmal das ganze $h\nu$ abgibt und dann an den Ausstrahlungsprozeß nicht weiter gebunden ist [2]). Das $h\nu$ wandelt sich dann in eine Wellenstrahlung von der durch die Bohrsche Gleichung gegebenen Frequenz um, die jeweilige Intensität der beobachteten Strahlung bestimmt

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **66**, 237, 1921.

[2]) Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 324.

sich hauptsächlich aus der Anzahl der am Prozeß beteiligten Atome, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde. Diese Auffassung entspricht mehr dem Wesen der Quantentheorie als die erstere.

Mit dieser Frage hat sich Försterling in einer Arbeit aus dem Jahre 1922 auseinandergesetzt [1]). Försterling glaubt in den Ergebnissen der Starkschen Versuche über die Aufspaltung der Kanalstrahlenemission in einem elektrischen Felde einen Widerspruch gegen die Annahme einer rein integralen Koppelung zu sehen. Stark läßt dort Kanalstrahlen aus einer mit 1 mm weiten Kanälen versehenen Kathode in ein elektrisches Feld treten und beobachtet hier die Emission. Wäre nun die Annahme einer rein integralen Koppelung richtig, meint Försterling, so müßten die Atome, die in den Kanälen mit der Emission begonnen haben, dieselbe, also eine unzerlegte Linie, ins Feld mit hinüberbringen, d. h. Stark hätte bei seinen Versuchen bei allen Linien im Felde neben der dem Felde entsprechenden Frequenz auch die unzerlegten Linien mit beobachten müssen. Da dies aber nicht der Fall war, so folge daraus, daß die Strahlung mit dem Elektron gekoppelt ist und sich die Frequenz daher analog den Elektronenbahnen adiabatisch dem jeweiligen Feldzustand anpaßt. Försterling setzt dabei außer einer hinreichenden Leuchtdauer auch noch voraus, daß die Kanäle der Starkschen Kathode ganz feldfrei waren. Letztere Voraussetzung dürfte aber nicht erfüllt gewesen sein. Die Aufnahmen, die dieser Arbeit beigefügt sind, zeigen, daß noch bei einem Schlitz von 0,1 mm ein Durchgriff vorhanden ist. Wenn sich eine mehrfach durchlochte Kathode auch anders verhält wie ein einziger Schlitz, so dürfte dennoch bei den weiten Kanälen ein kleiner Durchgriff vorhanden gewesen sein, worauf auch der Linienverlauf in der Nähe der Starkschen Kathode hindeutet [2]). Daraus aber würde folgen, daß nur jene Atome, die in den tieferen Teilen der Kathodenkanäle mit der Emission beginnen, eine unzerlegte Linie emittieren. Daß diese die unzerlegten Linien nicht ins Feld hinüberbringen, dürfte gerade daran liegen, daß die Leuchtdauer viel kleiner ist, als sie Försterling voraussetzt. Wenn nämlich für die Frequenz einer emittierten Linie der Zustand der tatsächlichen stationären Anfangs- und Endbahn maßgebend sein soll, so ist eine Abänderung der Frequeuz mitten im Strahlungsprozeß und insbesondere ihre Anpassung an den jeweiligen Feldzustand auch nicht durch die Annahme einer differentiellen Koppelung zu erklären. Durch diese Betrachtung wäre die Schwierigkeit, die

---

[1]) Försterling, ZS. f. Phys. **10**, 387, 1922.
[2]) Vgl. Fig. 1 bei J. Stark, Ann. d. Phys. **48**, 197, 1915.

Försterling bei der Annahme der integralen Koppelung sieht, behoben. Der Vorteil, der in dieser Arbeit beschriebenen Anordnung gegenüber der Starkschen — diese hat auch einem ganz anderen Zwecke gedient — besteht eben darin, daß hier jeder Durchgriff beseitigt ist und außerdem der Kanalstrahl auf seinem ganzen Wege: Feld—Grenze—feldfreier Raum, beobachtet werden kann.

Stellt man sich nun auf den Standpunkt der integralen Koppelung, so müßte bei unserer Versuchsanordnung ein Kanalstrahlteilchen, das in der Nähe der Kathode mit der Emission begonnen hat, also Starkeffekt zeigt, bei einer Leuchtdauer von $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ sec und bei einer Geschwindigkeit von $4 \cdot 10^{7}$ cm/sec den Starkeffekt auf etwa 1 cm in den feldfreien Schlitz mit hinübernehmen, wenn es ausleuchten kann. Bei den hier geschilderten Versuchen konnte leider wegen der zu lichtschwachen Optik nicht mit so geringem Druck gearbeitet werden, daß die hier in Betracht kommende freie Weglänge die Größenordnung von 1 cm gehabt hätte. Aber auch für den Druck von 0,26 bis 0,3 mm Hg, bei welchem unsere Versuche ausgeführt wurden, berechnet[1]) sich die freie Weglänge der Störung der Lichtemission noch zu 1,1 mm. (Die Spannung war, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, etwa 3 mm Funkenstrecke.) Bei einer Leuchtdauer von $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ sec müßte daher der Starkeffekt wenigstens auf der ganzen freien Weglänge auftreten, also auf etwa 1 mm im feldfreien Schlitz. Tatsächlich aber findet sich dort eine Aufspaltung nur auf einer Strecke von 0,084 mm, also auf nur $^1/_{10}$ der zur Verfügung stehenden freien Weglänge. Man muß also annehmen, daß die Leuchtdauer kürzer ist als $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ sec, und zwar könnte sie danach höchstens von der Größenordnung 10^{-10} sec sein.

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wird darauf hingewiesen, daß es nur aus indirekten Versuchen möglich ist, zu entscheiden, ob der von W. Wien bestimmte Abklingungsfaktor als eine reziproke Leuchtdauer oder als reziproke Verweilzeit aufzufassen ist.

2. Es wird ein derartiger Versuch beschrieben, und zwar wird hier das Verhalten der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission beim Übergang der Kanalstrahlen aus einem elektrischen Feld in einen feldfreien Raum als Kriterium verwendet.

---

[1]) Vgl. W. Wien, Ann. d. Phys. **76**, 109, 1925, und B. Dasannacharya, Ann. d. Phys. **77**, 616, 1925.



3. Die Resultate der hier beschriebenen Versuche scheinen dafür zu sprechen, daß die Leuchtdauer höchstens von der Größenordnung 10^{-10} sec ist.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. H. Rausch v. Traubenberg im physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Herrn Prof. Rausch v. Traubenberg für die Mühe und das große Interesse, das er stets meiner Arbeit entgegengebracht hat, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Prinzipielles zum Thermioneneffekt.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 9. Dezember 1925.)

Es wird untersucht, welche einzelnen Hypothesen den verschiedenen thermodynamischen Ableitungen der Elektronenemissionsformel zugrunde liegen, und es wird die Beziehung dieser verschiedenen Methoden zu einer allgemeinen und strengen, „idealen“ Methode klargestellt. Im Anschluß dazu wird die Frage nach der Zahl der unabhängigen Variablen diskutiert und daraus die schon früher gezogenen Folgerungen über die Druckabhängigkeit des Thermioneneffekts bestätigt. Es wird ferner die Frage nach der Abhängigkeit der Konstanten der Emissionsformel von der chemischen Konstante der emittierenden Substanz untersucht, und dann noch die Frage nach der Möglichkeit von verschiedenen Gesetzmäßigkeiten bei verschiedenen Stoffen aufgeworfen.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung diskutiert W. Schottky[1]) in einer sehr allgemeinen Form die Frage nach der thermodynamischen und thermodynamisch-statistischen Behandlung des Thermioneneffekts. Dabei nimmt er auch auf zwei kürzlich vom Verfasser veröffentlichte Arbeiten[2]) Bezug, und widmet der zweiten von diesen einige kritische Bemerkungen.

Zweck vorliegender Arbeit ist, die Diskussion der von W. Schottky aufgeworfenen Fragen weiter zu verfolgen, und insbesondere klarzustellen, welche Hypothesen den üblichen Methoden der thermodynamischen Behandlung dieses Problems zugrunde liegen, und welche von diesen als beim heutigen Stande der Frage unentbehrlich erscheinen. Zugleich wird auch Stellung zu den erwähnten kritischen Bemerkungen Schottkys genommen.

Um Mißverständnisse wegen des Gebrauchs derselben Worte im verschiedenen Sinne, oder das umgekehrte, zu vermeiden, sei den folgenden Ausführungen eine Zusammenstellung der Bezeichnungen und der Terminologie vorausgeschickt.

Wir unterscheiden die auf verschiedene Phasen bezogenen Größen durch Indizes 1 (gasförmige Phase) und 2 (feste Phase).

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 645, 1925. Herr Schottky hat mir in freundlicher Weise das Manuskript dieser Arbeit vor dem Erscheinen zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

[2]) ZS. f. Phys. **32**, 717, 1925 (zitiert als l. c. I) und ebenda **33**, 606, 1925 (zitiert als l. c. II).



Es sei:

n_i^- die Gesamtmenge in Grammol aller (freien und gebundenen) Elektronen in der i-ten Phase.

n_i^+ die Gesamtmenge in Grammol aller (freien und gebundenen) Ionen.

$n_1^\times$ die Gesamtmenge in Grammol der neutralen Moleküle in der gasförmigen Phase.

T die absolute Temperatur.

p der Gesamtdruck.

U die innere Energie.

u die spezifische innere Energie.

S die Entropie.

$F = U - TS$ die freie Energie.

f die spezifische freie Energie.

$\Phi = S - \frac{U + pV}{T} = -\frac{F}{T} - \frac{pV}{T}$ die charakteristische Funktion.

c die spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

v das spezifische Volumen.

V das Gesamtvolumen.

$M^+ M^-$ die Gesamtmenge in Grammol der Ionen bzw. Elektronen im ganzen System.

N die Avogadrosche Konstante.

e die Elektronenladung.

R die Gaskonstante auf Grammol bezogen.

$k = \frac{R}{N}$.

1. W. Schottky beschäftigt sich unter anderem auch mit einigen formalen Zusammenhängen zwischen der von ihm vorgeschlagenen Betrachtungsweise[1]) und derjenigen des Verfassers, welche in l. c. I. gebraucht wird. Während letzterer die spezifische Wärme der inneren Elektronen für die Gestalt des Emissionsgesetzes als maßgebend ansieht, findet W. Schottky, daß, genau gesprochen, es sich hier nicht um die spezifische Wärme, sondern um die Temperaturunabhängigkeit der freien Energie des „Elektronenkörpers" handelt[2]). (Wegen der ausdrücklich betonten Vernachlässigung der Rolle der positiven Ionen liegt allen Betrachtungen in l. c. I eben der von Schottky eingeführte „Elektronen-

[1]) l. c. Auch d. Phys. (4) **62**, 113, 1920.

[2]) Es ist bei Schottky der Temperaturverlauf von $[\mu]$ (l. c. S. 651, Formel 9) für die Gestalt der $i - T$-Kurve maßgebend.

körper- zugrunde.) Obwohl W. Schottky den Grund dieser Verschiedenheit ziemlich eingehend diskutiert hat, scheint es nicht überflüssig, der Klarheit wegen, darauf hinzuweisen, daß der Unterschied sich in folgender sehr kurzen Weise formulieren läßt.

Bei der gewöhnlichen Ableitung der Dampfdruckformel geht man von der Gleichung

$$(u_1 - u_2) + p(v_1 - v_2) = T(v_1 - v_2)\frac{dp}{dT}\,[1] \tag{1}$$

aus. Indem man v_2 gegen v_1 vernachlässigt, für v_1 den Ausdruck $\frac{R}{m}\frac{T}{p}$ einführt,

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= c_v\,T + \text{const}, \\ u_2 &= c_2\,T = \text{const} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

setzt und integriert, erhält man

$$p = a\,e^{-\frac{b}{T}}\,T^{\frac{m}{R}(c_v - c_2)}. \tag{3}$$

Es ist also die spezifische Wärme c_2 der festen Phase für die p, T-Kurve maßgebend.

Nun kann man aber von der Gleichung[2])

$$f_2 - f_1 = p(v_1 - v_2), \tag{4}$$

aus welcher (1) streng folgt, ausgehen. Setzt man wieder $v_2 = 0$ und $p v_1 = RT/m$ und nimmt für f_1 den für ideale Gase gültigen Ausdruck

$$f_1 = T(c_v - a - c_v \log T) - \frac{RT}{m}\log v + b\,[3]), \tag{5}$$

in welchem man wiederum v durch RT/mp ersetzt, so folgt

$$p = \text{const}\;e^{-\frac{(b - f_2)m}{RT}}\;T^{\frac{m c_v}{R} + 1} \tag{6}$$

Es ist hier also die Temperaturabhängigkeit von f_2 für den Verlauf der pT-Kurve maßgebend.

Einen grundsätzlichen Unterschied gibt es zwischen den beiden Betrachtungsweisen nicht. Die zweite, welche ein Analogon zu Schottkys Behandlung des Thermioneneffekts darstellt, ist insofern allgemeiner, als

---

[1]) M. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl., S. 149 (die Bezeichnung sei hier dieselbe wie bei Planck).

[2]) Planck, l. c. S. 148.

[3]) Planck, l. c. S. 117.

durch die Angabe von f auch c_v vollständig gegeben ist, während das Umgekehrte nicht zutrifft.

2. Soweit wir also unsere Betrachtungen auf den Fall des „Elektronenkörpers" beschränken, welcher Fall nur als ziemlich grobe Annäherung an die Wirklichkeit anzusehen ist, ist der Unterschied zwischen den Betrachtungen W. Schottkys und denen des Verfassers mehr ein formaler.

Die Sache ändert sich jedoch, wenn wir auch die Rolle der Atomionen mit berücksichtigen wollen in der Weise, wie es in l. c. II geschieht, indem wir also das gesamte System als aus zwei Phasen und zwei Komponenten (Ionen-Elektronen) bestehend ansehen. Wir gehen jetzt daran, den physikalischen Inhalt des vorhandenen Unterschieds klarzustellen.

Zuerst aber seien einige Bemerkungen zu Schottkys Stellungnahme zu l. c. II gemacht.

Unter anderem schreibt Schottky[1]), daß, in dem bei uns vorhandenen Falle, wegen der Gleichheit der Gesamtzahl der Ionen und Elektronen tatsächlich nur eine unabhängige Komponente vorliegt. Das System sei monovariant, und es soll keine Druckabhängigkeit stattfinden können.

Darin kann Verfasser W. Schottky nicht zustimmen. Wie a. a. O.[2]) betont war, ist in einer Phase die Menge der einen Komponente (Elektronen) nicht durch die Menge der anderen (Ionen) mit bestimmt was als charakteristisches Merkmal der Unabhängigkeit der Bestandteile aufzufassen ist[3]). Das Nichtgleichsetzen der beiden Gesamtmengen würde an der Sache nichts ändern und nur etwas die Rechnungen komplizieren. Um die Sachlage klarzumachen, sei eine Analogie gebraucht. Eine Mischung von Wasser und Alkohol im Gleichgewicht mit ihrem Dampf betrachtet bleibt ja auch dann divariant, wenn genau ein Grammol Wasser mit einem Grammol Alkohol gemischt ist.

Es ist natürlich folgendes zu bemerken. Die innere Beschaffenheit der Phasen in einem divarianten System ist nur durch Temperatur und Druck bestimmt, nicht durch die Gesamtmassen der Phasen[4]). Es sind also in unserem Falle die Verhältnisse

$$n_1^-/n_1^+ \qquad \text{und} \qquad n_2^-/n_2^+$$

---

[1]) l. c. S. 672.
[2]) l. c. II, S. 607.
[3]) M. Planck, l. c. S. 179, 198.
[4]) Vgl. Planck, l. c. S. 183—185.

durch T und p vollständig bestimmt. Die Mengen der Komponenten in jeder Phase, also n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^-, sind aber jede eine Funktion von T, p und den Gesamtmengen M^+ und M^-. Es ist also

$$n_1^- = f(p, T, M^+, M^-).$$

Von vornherein kann man den Fall vielleicht auch nicht ausschließen, daß diese Funktion von solcher Art ist, daß sie für $M^+ = M^-$ von p unabhängig wird. [Es gehe z. B. p in die Kombination $(M^+ - M^-)p$ ein.] Es wird dann jedenfalls n_1^+ von p abhängen. Jedoch wird dies nur in ganz speziellen Fällen vorkommen können, und es scheint kein Grund vorzuliegen, um dies bei dem Thermioneneffekt zu erwarten. Allgemein muß also die Druckabhängigkeit auch bei $M^+ = M^-$ bestehen. Daß dieser Druckeinfluß verschwindend klein sein kann, ist wohl zuzugeben. Seine Größe wird allerdings von den Annahmen abhängen, welche wir über die charakteristische Funktion bzw. die freie Energie der festen Phase machen.

[Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen hat sich aus einer brieflichen Diskussion mit Herrn W. Schottky herausgestellt, daß die oben besprochene Kontroverse bezüglich des Druckeinflusses auf einem Mißverständnis der Ausdrucksweise Schottkys meinerseits beruht. W. Schottky meinte das Gleichsetzen der Elektronen- und Ionenzahl in der festen Phase ($n_2^+ = n_2^-$; l. c. II, S. 610, Formel 27). Solch ein Gleichsetzen eliminiert natürlich den Druckeinfluß, wenn es als allgemeine Annahme gemacht wird. Jedoch ist dies in l. c. II nicht der Fall, da Formel (27) nur als Rechenannäherung gebraucht wird. Wie diese Annäherung sich auf den Druckeinfluß im einzelnen äußert, und wie sie gestattet, ohne die Gestalt von Φ_2 zu kennen, die Größenordnung dieses Einflusses abzuschätzen, wird in einer in dieser Zeitschrift demnächst erscheinenden Arbeit dargelegt.]

Die Ausdrucksweise Schottkys[1]), daß in dem betrachteten Falle überhaupt kein statischer Druck vorhanden ist, bedurfte eigentlich, um Mißverständnisse zu vermeiden, einer etwas genaueren Präzisierung. Insofern wir von einem Elektronengas sprechen (es braucht dabei gar nicht ideal zu sein) und, wie wir es tun, es in ein begrenztes Volumen eingeschlossen denken, ist prinzipiell immer ein statischer Druck vorhanden, dessen Größe natürlich, wie leicht abzuschätzen ist, sehr klein ist. Anders liegen die Verhältnisse bei einer Betrachtung von M. v. Laue[2]),

---

[1]) Schottky, l. c. S. 671.
[2]) Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 15, 205, 1918.

welcher den Fall eines räumlich unendlichen Systems im ganz leeren Raume betrachtet. Da gibt es, wie er bemerkt, keinen Druck, jedoch ist auch die Behandlungsweise keine rein thermodynamische mehr.

Insofern wir aber die thermodynamische Phasenregel unseren Betrachtungen zugrunde legen, setzen wir immer die räumliche Begrenztheit des betrachteten Systems voraus.

Was die Zweifel anbetrifft, welche W. Schottky gegen die von uns in l. c. II angenommene Form für die charakteristische Funktion der festen Phase erhebt[1]), so sehen wir diese als ganz berechtigt an. Der Ausdruck (10) l. c. II wurde von uns aus Mangel an etwas Besserem nur probeweise eingeführt, wie übrigens auch dort betont wurde.

3. Als eigentliches Ergebnis von l. c. II betrachten wir erstens die allgemeine thermodynamische Behandlung des Thermioneneffekts als eines divarianten Systems; und zweitens, daß in die Endformel für den Thermionenstrom nicht nur die chemische Konstante des Elektrons, sondern auch die des entsprechenden Ions bzw. Moleküls eingehen muß.

Es soll nun gezeigt werden, daß dieses Ergebnis von den in l. c. II gemachten speziellen Annahmen ganz unabhängig ist, und zugleich soll die oben gemachte Behauptung erhärtet werden, daß die von Schottky benutzte Behandlungsweise des Problems sich von der unserigen nicht nur formal unterscheidet, sondern daß der Unterschied in gewissen Punkten auf etwas verschiedenen physikalischen Voraussetzungen beruht.

Bei gewöhnlichen thermodynamischen Betrachtungen von Gleichgewichten eines aus mehreren Phasen bestehenden Systems wird die Frage dadurch vereinfacht, daß die thermodynamischen Funktionen U, S, F und Φ des Systems sich additiv aus denen der verschiedenen Phasen zusammensetzen. Bei dem Thermioneneffekt ist dies wegen der starken elektrostatischen Wirkungen nicht mehr der Fall. Schottky, welcher diese Frage eingehend diskutiert, kommt zum Schluß, daß die nicht additiven Glieder der thermodynamischen Funktionen ganz belanglos sind[2]). Doch wollen wir hier von ganz strengen und allgemeinen Betrachtungen ausgehen, um dann die nötigen Vernachlässigungen schrittweise zu verfolgen und sie so besser zu übersehen.

Nun werden wir aber von vornherein gezwungen sein, eine Vernachlässigung zu machen, welche, soweit mir bekannt ist, allen bisher gemachten rein thermodynamischen Ableitungen der Emissions-

---

[1]) Schottky, l. c. S. 671.
[2]) l. c. S. 654.



formel zugrunde liegt. Wie auch in der gewöhnlichen Thermodynamik bei der Behandlung der Mehrphasensysteme, machen wir die Annahme, daß jede einzelne Phase physikalisch homogen ist. Tatsächlich trifft diese Voraussetzung beim Thermioneneffekt, wie insbesondere die eingehenden Untersuchungen von M. v. Laue zeigen[1]), nicht zu. Die Elektronenkonzentration ist noch eine Funktion des Abstandes von der Kathode.

Wollten wir diese Tatsache mit berücksichtigen und dann das Problem streng thermodynamisch behandeln, so würde zu beachten sein, daß diejenige thermodynamische Funktion, deren Extremum gesucht wird, jetzt nicht von unbekannten Größen (Konzentrationen), sondern von unbestimmten Funktionen (Abhängigkeit der Konzentrationen von den räumlichen Koordinaten) abhängig wird. Es wäre dann sowohl die Gestalt dieser unbestimmten Funktionen wie auch die Werte der in ihnen enthaltenen Parameter so zu bestimmen, daß die betrachtete thermodynamische Funktion (z. B. Φ) ein Extremum hat. Dabei würden noch die Nebenbedingungen, welche die Gesamtmenge der betreffenden Komponente festlegen, durch Gleichungen von der Art

$$M^- = \int_{V_1} n_1^-(x_1, y_1, z_1)\, dx_1\, dy_1\, dz_1 + \int_{V_2} n_2^-(x_2, y_2, z_2)\, dx_2\, dy_2\, dz_2$$

gegeben. Das Problem würde von den geometrischen Dimensionen und der Gestalt der Begrenzung des Systems abhängen, und kaum allgemein zu lösen sein.

Auf natürlich mögliche Näherungsmethoden zur Lösung solch eines Problems gehen wir hier nicht ein. Wir setzen also eine physikalische Homogenität aller Phasen voraus.

Bestimmen wir nun das Gleichgewicht solch eines Systems durch das Aufsuchen des Maximums der charakterischen Funktion, so erhalten wir folgendes.

Die charakteristische Funktion des gesamten Systems ist ganz allgemein von den acht Größen n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^-, V_1, V_2, p, T abhängig, wo V_1 und V_2 die Volumina der entsprechenden Phasen sind. Da nun aber V_1 sowie V_2 durch p, T und n_1^+, n_1^- (bzw. n_2^+, n_2^-) vollständig bestimmt sind, so ist Φ Funktion von sechs Größen:

$$\Phi = \Phi(n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^-, p, T), \tag{7}$$

von welchen p und T vorgeschrieben sind. Für die Bedingung des Extremums $\delta \Phi = 0$ haben wir

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1^+} \delta n_1^+ + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1^-} \delta n_1^- + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2^+} \delta n_2^+ + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2^-} \delta n_2^- = 0, \tag{8}$$

[1]) l. c.

was, wegen der Konstanz der Gesamtmengen, M^+ und M^-. und also wegen

$$\delta n_1^+ + \delta n_2^+ = 0, \quad \delta n_1^- + \delta n_2^- = 0 \tag{9}$$

auf

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial n_1^+} &= \frac{\partial \Phi}{\partial n_2^+}, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial n_1^-} &= \frac{\partial \Phi}{\partial n_2^-} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

führt.

Zusammen mit den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} n_1^+ + n_2^+ &= M^+, \\ n_1^- + n_2^- &= M^- \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

haben wir also insgesamt vier Gleichungen für die Bestimmung von n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^- als Funktionen der vorgeschriebenen p, T, M^+ und M^-.

Die Gleichungen (10) gelten, falls alle Phasen homogen sind, ganz streng und allgemein.

Vernachlässigen wir jetzt die nicht additiven Glieder in Φ, setzen also

$$\Phi = \Phi_1(n_1^+, n_1^-) + \Phi_2(n_2^+, n_2^-), \tag{12}$$

so gehen die Gleichungen (10) in die üblichen, in der Thermodynamik benutzten über[1]), nämlich in

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_1}{\partial n_1^-} &= \frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2^-}, \\ \frac{\partial \Phi_1}{\partial n_1^+} &= \frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2^+}; \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} n_1^- + n_2^- &= M^-, \\ n_1^+ + n_2^+ &= M^+. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Da Druck und Temperatur nicht mit variiert werden, so kann man (7) wegen der Relation

$$\Phi = -\frac{F}{T} - \frac{pV}{T} \tag{15}$$

auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial n_1^-} &= \frac{\partial F_2}{\partial n_2^-}, \\ \frac{\partial F_1}{\partial n_1^+} &= \frac{\partial F_2}{\partial n_2^+}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wir haben also wieder vier Gleichungen mit vier Unbekannten, n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^-, und diese lassen sich also durch die bekannten und vorgeschriebenen Größen M^+, M^-, p und T ausdrücken.

Ob dabei $M^+ = M^-$ oder $M^+ \neq M^-$ ist, ist allgemein gleichgültig.

[1]) M. Planck, l. c. S. 183.

Da Gleichung (13) bzw. (16) überhaupt nur von der inneren Beschaffenheit der Phasen, also außer von p und T nur noch von n_1^+/n_1^- und n_2^+/n_2^- abhängen, so sind diese zwei Verhältnisse durch die zwei Gleichungen als Funktionen von T und p ganz unabhängig von M^+ und M^- bestimmt.

Nun sind aber F_1 und F_2 homogene Funktionen ersten Grades von n^+ sowie von n^-. Nimmt man an, daß F_1 und F_2 von den Mengen der positiven Ionen unabhängig sind, mit anderen Worten, vernachlässigt man diese Abhängigkeit, so fällt die zweite Gleichung (16) fort. Dies läuft darauf hinaus, die explicite Rolle der positiven Ionen zu vernachlässigen, und also nur eine Komponente (Elektronen) zu betrachten. Dann wird natürlich das ganze System monovariant, und es ist keine Druckabhängigkeit mehr vorhanden.

Da weiter F_1 und F_2 noch die Energiekonstanten als additive Glieder enthalten[1]), in welchen wir hier auch alle Wirkungen der „Fernkräfte" mit inbegriffen denken, so kann man im Falle der obenerwähnten Vernachlässigung setzen:

$$F_1 = F_1^* + n_1^- Ne\varphi_1, \qquad F_2 = F_2^* + n_2^- Ne\varphi_2, \tag{17}$$

wo φ_1 und φ_2 die elektrostatischen Potentiale, von einem gemeinsamen entsprechend gewählten „Anfangsniveau" gerechnet, bedeuten[2]).

Dann wird aus der ersten Gleichung (10)

$$\frac{\partial F_1^*}{\partial n_1^-} - \frac{\partial F_2^*}{\partial n_2^-} = Ne(\varphi_2 - \varphi_1). \tag{18}$$

Dabei sei noch bemerkt, daß $(\varphi_2 - \varphi_1)$, worin auch der Einfluß der „elektrischen Doppelschicht" mit einbegriffen ist, wie W. Schottky betont, noch von der Temperatur abhängen muß. Dies bedeutet natürlich eine Temperaturabhängigkeit von φ_1 oder φ_2 oder beider zusammen. In l. c. II sind die Glieder mit φ_1 bzw. φ_2 unserer Formeln (11) als in den Konstanten b_i $(i = 1)$ der Glieder (4) und (6) l. c. II mit einbegriffen angenommen. Es muß daher eine Korrektion an Schottkys Bemerkung[3]), daß wir dort die Potentialdifferenz nicht berücksichtigen, angebracht werden. Was in l. c. II vernachlässigt wird, ist nicht die Potentialdifferenz oder elektrostatische Wirkung, sondern deren Temperaturabhängigkeit.

---

[1]) M. Planck l. c. S. 123.

[2]) Wegen der vorausgesetzten Homogenität der Phase können wir von dem Potential schlechthin reden. Tatsächlich sind es „Mittelwerte" des Potentials von der betreffenden Phase.

[3]) l. c. S. 671.

Gleichung (18) ist nun gemäß der Definition der von Schottky gebrauchten Größen μ und μ_d mit seiner Gleichung (5) identisch.

Wir ziehen also den Schluß, daß die von Schottky vorgeschlagene Behandlung des Problems aus der allgemeinen thermodynamischen, auf Gleichungen (10) und (11) fußenden dadurch entsteht, daß in diesen erstens die nicht additiven Glieder von F und zweitens die Abhängigkeit der freien Energie von der Ionenmenge vernachlässigt wird, während wir in l. c. II nur die Nichtaddivität vernachlässigten.

Wir möchten nicht versäumen, ausdrücklich zu betonen, daß diese Überlegungen nicht als Kritik der Arbeiten Schottkys aufgefaßt sein sollen. Daß die gemachten Vernachlässigungen praktisch ganz bedeutungslos sein können, geben wir gerne zu. Es handelt sich vielmehr um die Klarheit bei der prinzipiellen Frage nach der möglichst strengen rein theoretischen Behandlung des Problems.

Es ist offenbar zuzugeben, daß, insofern auch schon bei der Aufstellung von (13) eine Vernachlässigung gemacht wird, jedenfalls keine Rede von einer praktischen Bevorzugung der einen oder der anderen Methode sein kann, wenn man annimmt, daß beide Vernachlässigungen von derselben Größenordnung sind.

Daß aber prinzipiell eine Abhängigkeit von der Ionenkonzentration, sogar bei der Beschränkung auf additive Glieder, berücksichtigt werden muß, läßt sich in folgender Weise nachweisen.

Wir fassen zuerst F_2 ins Auge. Es gilt allgemein

$$F_2 = -kT\log\int\cdots\int e^{-\frac{\sum\limits_{n=1}^{n=n_2^-} E_n^- + \sum\limits_{n=1}^{n=n_2^+} E_n^+}{kT}}\, dq_n\cdots dp_n \qquad (19)$$

wobei E_n^- und E_n^+ die Energie der in der festen Phase vorhandenen Ionen bzw. Elektronen bedeuten. Der Ausdruck (9) ist aber in doppelter Weise von n_1^- und n_1^+ abhängig. Erstens werden bei der Veränderung von n_1^- bzw. n_1^+ die Summationsbereiche verändert. Zweitens werden durch Veränderung von n_1^- und n_1^+ auch E_n^- und E_n^+ verändert. Dabei ist zu beachten, daß eine Veränderung von n_1^- nicht nur eine Veränderung von E_n^-, sondern auch von E_n^+ hervorruft, und letzteres vielleicht in viel stärkerem Maße. Denken wir uns im festen Körper die Elektronen an die induviduellen Atome gebunden, so wird der Schwingungszustand eines Atoms im Raumgitter durch Wegnehmen eines Elektrons sehr beträchtlich geändert, wegen der Änderung der auf das Atom als Ganzes wirkenden Kraft. Daher entsteht aber auch eine Veränderung von E_n^+.

Sind die Elektronen in ein „Elektronengitter“ eingebaut, so ist deren Einfluß auf die Schwingungen der Atomionen kleiner, jedoch bleibt es bestehen.

Daher ist zu betonen, daß F_2 in zwei Summanden, von denen jeder nur von n_2^- bzw. n_2^+ abhängt, nicht zerlegt werden kann.

Es fragt sich natürlich, ob diese Veränderungen sich nicht gegenseitig aufheben. A priori läßt sich der Fall nicht ausschließen. Jedoch gibt es keinen Grund, dies anzunehmen, und solch ein Aufheben ist vom Standpunkte unserer Kenntnis über den Aufbau der Materie überhaupt sehr unwahrscheinlich.

Für F_1 gelten ähnliche Überlegungen. Faßt man die gasförmige Phase als ideales Gas auf, was wir in l. c. II gemacht haben, wovon wir aber hier, um die Allgemeinheit nicht einzuschränken, absehen [1]), und nehmen wir an, daß das Molekül nur ein Elektron verlieren kann, daß es also nur einwertige positive Ionen bildet, so folgt die Behauptung unmittelbar aus der thermodynamischen Darstellung der freien Energie eines Gasgemisches.

In den so erhaltenen Ausdruck geht nun auch die chemische Konstante des Ions bzw. Moleküls (wegen der praktischen Gleichheit der Massen sind diese zwei Größen gleich) ein. Sie wird also auch die Endformel für den Thermionenstrom beeinflussen.

Aber auch wenn wir die Voraussetzung des idealen Gaszustandes nicht machen, wird dieses Resultat doch bestehen. Denn es geht in den Ausdruck E_n^+ in (19) die Masse des Ions ein. Diese aber ist mit der chemischen Konstante vermittelst lauter universeller Konstanten verknüpft. Ob wir sagen, daß in die Endformel die Masse des Ions eingeht oder deren chemische Konstante, ist ja eigentlich nur eine Verschiedenheit der Ausdrucksweise.

Mit anderen Worten, vernachlässigt man sogar die explizite Rolle der Atomionen und betrachtet das System als aus einer Komponente bestehend, so wird man doch den Atomionen implizite Rechnung tragen müssen. Denn in den Ausdruck, welcher die Änderung der freien Energie eines Leiters bei Verlust von dn Mol Elektronen angibt (Schottkys μ), wird die Masse des Ions eintreten. Eben weil die Entziehung von Elektronen aus dem Kristall die Schwingungen der Atomionen, wie oben bemerkt, verändert, letztere aber von der Ionenmasse abhängen.

---

[1]) Vgl. dazu M. v. Laue, Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik **15**, 205, 257, 301, 1918. Ann. d. Phys. **58**, 695, 1919 und die nachfolgende Diskussion zwischen M. v. Laue und W. Schottky in Phys. ZS. **20**, 45, 202 u. 220, 1919.

Zu all dem in der vorliegenden Abhandlung Gesagten sei noch besonders ausdrücklich betont, daß es sich bei diesen Betrachtungen ausschließlich um Gleichgewichtszustände handelt. Von Thermionenströmen war keine Rede. Die Diskussion des Zusammenhanges zwischen letzteren und der Elektronenkonzentration im Gleichgewichtszustande würde noch vielmehr andere Fragen aufrollen.

4. Zum Schluß möchten wir noch folgende allgemeinen Betrachtungen ausführen.

W. Schottky beschäftigt sich mit der Frage, welches eigentlich das richtige Emissionsgesetz ist; eine Frage, welche unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gesetze der idealen Gase für die dampfförmige Phase mit folgender äquivalent ist: welches ist der richtige Ausdruck für F_2?

Diese Fragestellung möchten wir folgendermaßen ergänzen: „Gibt es tatsächlich nur einen einzigen richtigen Ausdruck für F_2 und daher nur ein richtiges Emissionsgesetz?"

Gibt man zu, daß bei homöopolaren Kristallen der chemischen Elemente die Elektronen anders gebunden sind als bei den heteropolaren Verbindungen, so ist natürlich die Frage zu verneinen, und es sind verschiedene Gesetze in verschiedenen Fällen anzunehmen.

Damit in Verbindung konnte man die schönen Untersuchungen von O. W. Richardson[1]) über die Mehrwertigkeit der „Austrittsarbeit" setzen. Diese Mehrwertigkeit muß ja in engstem Zusammenhang mit der Atomkonstitution stehen.

Was solch einer Fragestellung noch nahe liegt, ist die Tatsache, daß ein und dieselbe Substanz ganz anders emittiert, je nachdem sie in der Form einer kompakten Masse oder eines sehr dünnen Films gebraucht wird. Nimmt man die von K. Kingdon[2]) angegebenen Werte der Konstante für den Caesiumfilm, nämlich

$$A = 0{,}003 \text{ Amp./Grad}^2 \text{ cm}^2 \quad \text{und} \quad b = 0{,}8 \,.\, 10^4 \text{ Grad,}$$

und extrapoliert vermittelst der Richardson-Dushmanschen Formel die von Kingdon beobachteten Stromwerte auf Zimmertemperatur, so müßten sich noch Ströme von der Größenordnung 10^{-8} Amp./cm² ergeben.

[1]) Proc. Phys. Soc. London **36**, 383, 1924; Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 377, 1925.
[2]) Phys. Rev. **24**, 510, 1924.



Verf. hat Versuche mit einer dicken Schicht von Caesium angestellt, welches sich in einem Glasgefäß in sehr gutem Vakuum befand. Im Temperaturbereich von 25 bis 60° C ist die Emission jedenfalls kleiner als

$$10^{-12}\ \mathrm{Amp./cm^2}$$

gefunden worden.

Gleichzeitig und unabhängig davon veröffentlichte K. Kingdon[1]) ähnliche Versuche, wobei er das Temperaturintervall bis auf 400° C erweiterte. Das Resultat ist dasselbe: die Emission des metallischen Caesiums ist verschwindend klein im Vergleich mit der Emission des Caesiumfilms.

Dasselbe ist auch an Thorium in unserem Laboratorium beobachtet worden. Nahe bis an den Schmelzpunkt durchgeglühter Thoriumdraht zeigt doch eine viel kleinere Emission als thoriiertes Wolfram. Hier kann jedenfalls der Zweifel erhoben werden, ob das metallische Thorium durch Glühen ganz desoxydiert werden kann, da ja das mögliche Temperaturgebiet kleiner ist als bei mit Thorium imprägniertem Wolfram.

Was aber noch bemerkenswerter erscheint, ist die Tatsache, daß in diesen Fällen die A-Konstante viel zu klein ausfällt. (Beim Caesiumfilm 0.003 anstatt 60!) Dasselbe gilt ja auch für Oxyde, bei welchen es sich keineswegs mehr um eine „einatomige“ Schicht handelt, was bei Caesium und Thorium nach I. Langmuir der Fall sein soll.

Ein Versuch von S. Dushman[2]), die Unterschreitung dadurch zu erklären, daß die Entropie eines Films beim absoluten Nullpunkt nicht gleich Null sei, läuft schon eigentlich implizite darauf hinaus, anzunehmen, daß der Temperaturverlauf thermodynamischer Funktionen in diesen Fällen von dem der einfachen Körper verschieden ist. Es scheint kaum ein Grund für die Beschränkung dieser Annahme nur auf Filme vorzuliegen. Insbesondere mit Rücksicht auf die schon erwähnte Tatsache, daß wir bei Oxyden keineswegs von einer „sehr dünnen“ Schicht reden können.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluß an die neuerdings erschienenen Arbeiten von W. Schottky und dem Verfasser wird das gegenseitige Verhältnis der von beiden Autoren benutzten Behandlungsweisen des Thermioneneffekts untersucht. Es stellt sich heraus, daß, sofern man sich auf die Betrachtung des „Elektronenkörpers“ beschränkt, beide Methoden nur formell verschieden sind.

[1]) Phys. Rev. (2) **25**, 892, 1925.
[2]) Ebenda **23**, 156, 1924.



2. Beim Übergang zur Berücksichtigung der Rolle der positiven Ionen wird der Unterschied größer. Es wird untersucht, wie beide Methoden mit einer ganz strengen thermodynamischen zusammenhängen, und welche Vernachlässigungen dabei gemacht werden. Es stellt sich heraus, daß den beiden Methoden die Vernachlässigung der Inhomogenität der einzelnen Phasen und der Nichtaddivität der thermodynamischen Funktionen für verschiedene Phasen gemeinsam ist. Dazu tritt noch bei Schottky die Vernachlässigung der expliziten Abhängigkeit der freien Energie von der Ionenmenge.

3. Eine allgemeinere Methode, welche auf der Anwendung der Phasenregel auf den Thermioneneffekt beruht, wird im Anschluß an eine frühere Arbeit des Verfasser dazu benutzt, zu zeigen, daß die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate, nämlich die Druckabhängigkeit des Thermioneneffekts, und das Hinzutreten der chemischen Konstante des emittierenden Stoffes, von den dort gemachten speziellen Annahmen ganz unabhängig sind.

4. Es wird die Frage aufgeworfen und diskutiert, ob für verschiedene Substanzen das Emissionsgesetz nicht verschieden sein könnte.

East Pittsburgh, Pa., Research Department, Westinghouse Electric and Manufacturing Co., November 1925.

Nachtrag bei der Korrektur. Herr W. Schottky machte mich brieflich in freundlichster Weise auf folgende Punkte aufmerksam:

1. In seiner μ-Thermodynamik braucht man die Homogenität der Phasen nicht vorauszusetzen. Denn man teile die Makrophasen in so kleine Teilgebiete, daß sie als homogen angesehen werden können, und es gilt für den Übergang von Elektronen zwischen zwei beliebigen Gebieten Gleichung (18). Die aus (18) folgende Konstanz von $\mu - Ne\varphi$ für den ganzen Raum gestattet, zusammen mit der Poissonschen Gleichung, die Berechnung der Elektronenverteilung im Dampfraum.

Dazu möchten wir bemerken, daß diese Behauptung keineswegs im Widerspruch mit unseren Ausführungen steht. Der scheinbar vorhandene Widerspruch liegt offenbar in der nicht genügend hervorgehobenen Tatsache, daß wir uns auf die rein thermodynamische Betrachtungsweise beschränken, welche Ausdrucksweise nun hier präzisiert werden soll.

Unter rein thermodynamischer Behandlung verstehen wir eine solche, welche letzten Endes auf die Extremumaufgabe für eine der thermodynamischen Funktionen explizite zurückgreift. Für solch eine Behandlung gilt alles auf S. 911 Gesagte. Das Heranziehen der Poissonschen Gleichung führt aber das ganze Problem auf ein elektrostatisches

zurück, und dies geht über den Rahmen der reinen Thermodynamik hinaus. Physikalisch sind natürlich die beiden Methoden identisch, und müssen zu gleichen Ergebnissen führen. Daraus konnte man sogar vermuten, daß die sich aus der elektrostatichen Betrachtung ergebende Differentialgleichung mit derjenigen der auf S. 911 erwähnten Variationsprobleme identisch ist. Solange dies aber direkt nicht nachgewiesen ist, erachten wir es der Klarheit wegen für zweckmäßig, uns an die vorgeschlagene Terminologie zu halten.

Gleichung (18) auf zwei unendlich nahe zur Oberfläche der festen Phase liegende Gebiete angewendet (ein inneres und ein äußeres), ergibt die Elektronenkonzentration an der Grenzschicht und, vermittelst der bekannten Formel, daraus den Sättigungsstrom. Für die Berechnung des letzteren genügt die μ-Thermodynamik allein, und es ist nicht nötig, die Homogenität der Phasen vorauszusetzen. Für die Betrachtung des Systems als Ganzes muß dies aber geschehen, wenn man den rein thermodynamischen Boden nicht verlassen will.

2. Durch Absonderung des Gliedes $n^- N e \varphi$ aus der freien Energie sei auch der Nichtadditivität Rechnung getragen, da der zurückbleibende Bestandteil F^x sicher additiv ist. Dies ist ganz richtig, insofern wir uns wieder auf die Betrachtung zweier sehr kleinen Gebiete auf den beiden Seiten der Metalloberfläche beschränken. Denn da ist φ stets durch für das betrachtete Gebiet „äußere“ Kräfte hervorgerufen, ist also von der inneren Beschaffenheit der Gebiete unabhängig. Bei der Betrachtung des Systems als Ganzes ist aber

$$\varphi_1 = \varphi_1 (n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^-)$$

und von der Beschaffenheit der beiden Phasen abhängig. Man müßte darum, um der Nichtadditivität Rechnung zu tragen, entweder auf die allgemeine Gleichung (10) zurückgreifen, oder ein der reinen Thermodynamik fremdes Element in die Behandlungsweise hineinführen.

Es sei noch einmal hervorgehoben, daß es sich hier keineswegs um eine Verteidigung der rein thermodyamischen Behandlung handelt, sondern nur um eine Klärung der Methodologie. Die Vorzüge der Schottkyschen Methode bei Behandlung der nicht homogenen Systeme sind mir vollständig klar.

Es sei noch bemerkt, daß Herr Schottky mich darauf aufmerksam machte, daß er auch schon in seiner Notiz von 1919 (Verh. d. Deutschen Phys. Ges.) die Möglichkeit der Berücksichtigung der zweiten Gleichung (16) erwähnte.

22. Januar 1926.



Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien.

Von **S. J. Wawilow** und **W. L. Lewschin** in Moskau.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1925.)

1. Zwei neue Posphoroskope zur Untersuchung der Phosphoreszenz von sehr kurzer Dauer (10^{-6} bis 10^{-4} sec) sind beschrieben. — 2. Die Beobachtungen mit diesen Anordnungen machen es wahrscheinlich, daß Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und sehr zähen flüssigen Lösungen zwei wesentlich verschiedenen Vorgängen entsprechen, zwischen welchen es keinen stetigen Übergang gibt, obwohl die optischen Eigenschaften (Spektrum, Polarisation) zusammenfallen können. — 3. Keine Fluoreszenz und nur Phosphoreszenz allein zeigte sich im Uranglase. Das Leuchten des Uranglases und Uranylnitrats im Kristall beginnt etwas später, als das erregende Funkenlicht aufhört und zeigt ein Maximum. — 4. Eine Methode wird erörtert und nachgeprüft, die kleinen Zeiten des erregten Zustandes der phosphoreszierenden Moleküle durch die Verminderung der Absorption bei Beleuchtung mit intensivem Funkenlicht nachzuweisen.

§ 1. Die Phosphoroskope. Zur Untersuchung der Phosphoreszenz von kurzer Dauer (10^{-6} bis 10^{-4} sec) wurden zwei neue Phosphoroskope gebaut.

I. Zur Erreichung der möglichst hohen zeitlichen Auflösung der Nachleuchtens wurde die Phosphoreszenz im Phosphoroskop I durch einen rotierenden Spiegel auseinandergezogen. Die wesentlichen Teile der Anordnung sind aus Fig. 1 ersichtlich. Der transformierte Wechselstrom lädt durch einen Gleichrichter G mit einem kleinen Synchronmotor die drei parallel geschaltenen Leidener Flaschen. Die Entladung geht durch zwei hintereinander geschaltete Funkenstrecken A und B. Die Strecke A mit Zinkelektroden ist fest und dient als Lichtquelle. Die Elektrode R der anderen Funkenstrecke dreht sich auf der Achse eines Wechselstrommotors M. Diese rotierende Elektrode besteht aus einer hölzernen Stange (50 cm Durchmesser) mit daran befestigten Zuleitungen und einer Aluminiumspitze am einen Ende. Die Aufgabe der dritten Sicherungsfunkenstrecke C, die von der rotierenden Elektrode etwas später als B passiert wird, ist es, die Entladung hervorzurufen, wenn beim Vorübergehen an B keine Entladung stattgefunden hat. Durch zwei Linsen L_1 und L_2 erregt der Funke A die Fluoreszenz der zu untersuchenden Substanz in der Glasküvette K. Vermittelst Prismen P_1, P_2 (Fig. 1 b) und Linse L_3 fällt das durch den Spalt S gehende Licht auf den rotierenden Spiegel Sp. Der Spiegel dreht sich am anderen Ende der Achse des

Motors M. Je nach der Stellung der Linse L_3 kann das Bild des Spaltes S im Abstande von 75 bis 200 cm entstehen. Mangels eines passenden Synchronmotors mußten wir während der Ausführung der vorliegenden Arbeit für das Drehen der Elektrode und des Spiegels einen einfachen Wechselstrommotor benutzen. Infolgedessen schwankte die Länge des

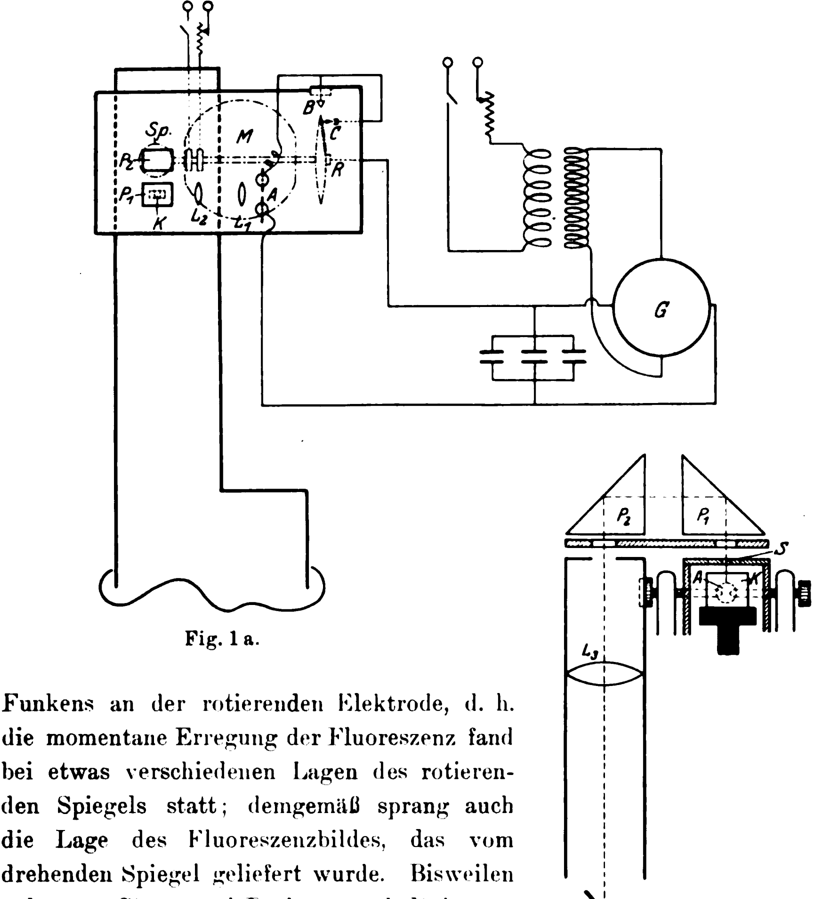


Fig. 1 a.

Fig. 1 b.

Funkens an der rotierenden Elektrode, d. h. die momentane Erregung der Fluoreszenz fand bei etwas verschiedenen Lagen des rotierenden Spiegels statt; demgemäß sprang auch die Lage des Fluoreszenzbildes, das vom drehenden Spiegel geliefert wurde. Bisweilen gelang es Strom und Drehungsverhältnisse so auszuwählen, daß diese Sprünge im Abstand von 2 m vom Spiegel nur einige Millimeter ausmachten. Gewöhnlich aber erreichte die mittlere Amplitude dieser Schwankungen 2 bis 3 cm. Wir hoffen, diesen sehr schädlichen Umstand durch Anwendung eines Synchronmotors zu beseitigen. In dieser Arbeit, wo es sich vielmehr um die Feststellung qualitativer Tatsachen handelt,

konnten wir uns meistens mit visueller Beobachtung des Momentanbildes durch ein einfaches Verfahren begnügen. Beim Photographieren entstand wegen der genannten Sprünge ein mittleres, verwaschenes Bild (vgl. Fig. 3 und 7), das aber auch durch dasselbe Verfahren qualitativ gedeutet werden konnte. Dies Verfahren bestand darin, daß die Glasküvette, in der die Fluoreszenz erregt wurde, drei (oder zwei) Abteilungen hatte. Die zu untersuchende Substanz befand sich in der mittleren Abteilung, in die zwei äußeren Abteilungen wurde bei den ersten Versuchen eine trübe Flüssigkeit eingegossen, die das erregende Licht etwas zerstreute. Demgemäß wird das Bild des Spaltes in drei Teile geteilt. Der mittlere entspricht der Phosphoreszenz der Substanz, zwei äußere dem zerstreuten Lichte. Wenn es ein merkliches Nachleuchten ($> 10^{-6}$ sec) gibt, wird der mittlere Teil im Vergleich mit den äußeren Teilen verlängert. Die relative Verlängerung gibt das Maß des Nachleuchtens. Bei den ersten Versuchen ergab sich, daß die wässerigen Lösungen von Fluorescein, Aesculin und anderen Farbstoffen kein Nachleuchten im Vergleich mit dem zerstreuten Lichte aufweisen, d. h. die Fluoreszenz dauert jedenfalls weniger als 10^{-6} sec, in Übereinstimmung mit Angaben von Wood[1]). Infolgedessen wurde später anstatt des trüben Mediums zum Vergleich immer Fluorescein- oder Aesculinwasserlösung gebraucht. Bei guter Einstellung des auseinandergezogenen Bildes, z. B. auf einem mattierten Glase, kann man im momentanen Bilde die Verlängerung von etwa 0,5 mm bemerken.

Die größte angewendete Umdrehungszahl war 25. Der Abstand, in dem meistens Beobachtungen ausgeführt wurden, war 2 m. Wenn man die Verdoppelung der Geschwindigkeit des Bildes bei der Reflexion vom rotierenden Spiegel berücksichtigt, so findet man, daß im Abstande von 2 m das Bild $6{,}2 \cdot 10^4$ cm in der Sekunde durchläuft, 0,5 mm entspricht also $8 \cdot 10^{-7}$ sec. Die Beleuchtung geschah praktisch momentan, da keine Verbreiterung des Spaltbildes bei der Rotation der Elektrode merklich wurde im Vergleich mit dem Bilde, das mit der ruhenden Elektrode erhalten wurde.

Das Auflösungsvermögen eines Phosphoroskops mit rotierendem Spiegel kann wahrscheinlich bedeutend erhöht werden. Durch Anwendung eines Synchronmotors und dementsprechendes Stehenbleiben des auseinandergezogenen Bildes der Phosphoreszenz kann vor allem die Genauigkeit der Messung gesteigert werden. Die Umdrehungszahl kann man wenigstens

---

[1]) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 362, 1921. Vgl. auch S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925, und W. L. Lewschin, ebenda **32**, 307, 1925.

verdoppeln. Durch Anwendung einer guten Optik läßt sich auch der Abstand vom Spiegel 2- bis 3mal vergrößern. Durch Reflexion von zwei bis drei auf gemeinsamer Achse rotierenden Spiegeln wird die Auflösung noch 2- bis 4mal gesteigert. Solcherweise beabsichtigen wir zu versuchen die Dauer der Fluoreszenz von wässerigen Lösungen zu messen.

Die Intensität des momentanen Bildes genügte nicht nur zur direkten, sondern auch zur indirekten Beobachtung auf einem Mattglase im Abstand von 2 m. Die Beobachtung mit einem Mattglase hat den Vorteil, daß man das ganze Bild der Fluoreszenz und Phosphoreszenz mit einem Blicke übersehen kann. Die photographischen Aufnahmen im Abstand von etwa 2 m und mit engem Spalt erforderten eine lange Exposition (ungefähr zwei Stunden). Ohne Spalt im Abstand von 1 m gelang es befriedigende Negative in 20 Minuten zu erhalten.

Großes Auflösungsvermögen und die Möglichkeit, den ganzen Vorgang des Nachleuchtens mit einem Blicke zu übersehen, sind zwei Vorteile der beschriebenen Anordnung. Andererseits ist das Phosphoroskop I gerade wegen seiner großen Auflösung für die Beobachtung einer Phosphoreszenz von langer Dauer ($> 10^{-3}$ sec) untauglich.

II. Zur Untersuchung der Phosphoreszenz von der Dauer 10^{-2} bis 10^{-5} sec diente ein anderes Phosphoroskop, dessen Grundprinzip mit dem des ersten einscheibigen Becquerelschen Instruments[1]) zusammenfällt. Der Hauptteil der Anordnung (Fig. 2a) ist eine Messingscheibe D mit 120 runden Öffnungen (2 mm Durchmesser) am Rande. Der Durchmesser des Kreises der Öffnungen beträgt 35 cm. Mit Hilfe eines Motors kann die Scheibe in schnelle Rotation versetzt werden (es wurden bis 25 Umdrehungen in der Sekunde angewendet). Das verkleinerte Bild der Lichtquelle Q fällt durch die Blende B_1 auf eine der Öffnungen der Scheibe. Weiter wird das Licht durch die Blende B_2 vermittelst der Linse L_3, des Prismas P und der Linse L_4 auf die phosphoreszierende Substanz konzentriert. Durch die Linsen L_5 und L_6 und die Blende B_3 wird das Bild des Phosphoreszensfleckes auf die Scheibe geworfen. Wenn sich an dieser Stelle eine Öffnung befindet, so dringt das Phosphoreszenzlicht durch die Blende B_4 zum Okular O. Die Linse L_6 wie auch die Blenden B_3 und B_4 sind fest miteinander verbunden; mit Hilfe einer Mikrometerschraube S kann man das ganze System mit einer Genauigkeit von 0,1 mm auf eine beliebige Höhe einstellen. Das Intervall zwischen dem Ende der Erregung und dem Anfang der Beobachtung der Phosphoreszenz wird durch den

[1]) E. Becquerel, Ann. chim. phys. 55, 79, 1859.

*

Abstand zwischen der Stelle F (Fig. 2b) auf die das Phosphoreszenzbild am Ende der Erregung fällt, und der nächsten sich nähernden Öffnung der Scheibe bestimmt. Wenn man diesen Abstand mit Hilfe der Schraube S z. B. auf 1 mm einstellt, so wird bei den oben angegebenen Konstanten der Scheibe und 25 Umdrehungen in der Sekunde das beobachtete Zeitintervall $4 \cdot 10^{-5}$ sec. Die wahrscheinliche praktische Grenze der zeitlichen Auflösung eines Phosphoroskops dieser Art ist $1 \cdot 10^{-5}$ sec.

Die Einstellung der Scheibe geschah vermittelst eines mit Gummi bedeckten Zylinders C, der an den Rand der Scheibe gedrückt oder

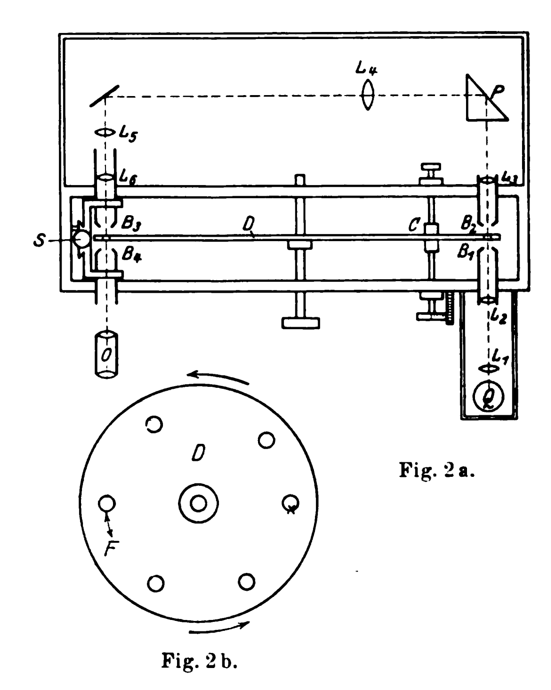


Fig. 2a.

Fig. 2b.

entfernt werden konnte. Durch langsames Drehen dieses Zylinders konnte man die Scheibe genau in eine beliebige Stellung bringen.

Außer diesen Phosphoroskopen wurde während der Arbeit oft das gewöhnliche Becquerelsche Phosphoroskop (Duboscq) mit Handkurbel gebraucht (Phosphoroskop III) das eine Phosphoreszenz von der Dauer bis zu $2 \cdot 10^{-3}$ sec zu beobachten erlaubte.

§ 2. Die Beziehungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Körpern. Wie bekannt. zeigen manchmal die fluoreszierenden Körper im festen oder zähflüssigen Zustande eine merkliche Phosphoreszenz von verschiedener Dauer. Diese Tatsache ist oft

als ein Beweis des stetigen Überganges der Fluoreszenz in Phosphoreszenz betrachtet worden. Vom Standpunkt dieser Auffassung sind beide Erscheinungen durch ein einheitliches Verteilungsgesetz der Lebensdauer des angeregten Zustandes der Moleküle verbunden. Fluoreszenz und Phosphoreszenz entsprechen nur den verschiedenen Stellen einer allgemeinen Abklingungskurve. Bei Unterdrückung der molekularen Beweglichkeit kann die Zahl der langlebigen Moleküle stetig anwachsen, und demgemäß verschwindet fast jede Möglichkeit einer prinzipiellen Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen zähen Mitteln[1]). Wenn diese Ansicht richtig ist, so kann man überhaupt erwarten, daß die Dauer der Fluoreszenz in zähen Medien im Vergleich mit der der weniger zähen Medien etwas verlängert wird. Andererseits muß in festen und flüssigen Lösungen die Fluoreszenz stetig in Phosphoreszenz übergehen oder überhaupt nicht existieren. Die beiden Fragen kann man leicht mit dem Phosphoroskop I entscheiden.

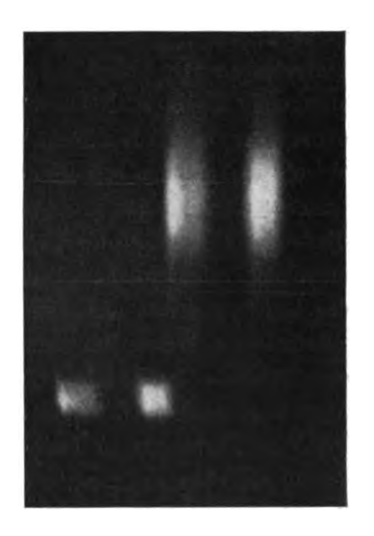


Fig. 3.

Zu diesem Zwecke beobachteten wir den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz sehr zäher Lösungen von Farbstoffen im Vergleich mit dem der wässerigen Lösungen. Die untersuchten Farbstoffe sind: Fluorescein, Rhodamin B extra, Aesculin, Rhodulin orange N. Als Lösungsmitteldienten: Glycerin, Rizinusöl, außerordentlich zäher Zuckersirup, konzentriertes Gelatinegelee und sehr zähe Celloidin-Acetonlösung. Das auseinandergezogene Bild des Leuchtens wurde visuell beobachtet (vgl. § 1). In allen Fällen blieb dabei der niedrige Rand des Spaltbildes scharf geradlinig, es gab keine merkliche Verlängerung des zeitlichen Vorganges im mittleren Teile im Vergleich mit den äußeren Enden, die der Fluoreszenz der wässerigen

[1]) Diese Vorstellung wurde von einem von uns als eine mögliche Erklärung der Ausnahmestellung von Glycerinlösungen bei Auslöschung der Fluoreszenz in konzentrierten Lösungen erwähnt (S. J. Wawilow, l. c.). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Annahme nicht. Vermutlich ist die Formel (9) der zitierten Arbeit auf sehr zähe Mittel nicht anwendbar.

Lösung entsprachen. In Fig. 3 ist eine Photographie nachgebildet, die das Leuchten von Fluorescein im Wasser (rechts) bzw. im Glycerin (links) angenähert zu vergleichen erlaubt. Auf derselben Photographie ist auch das unausgezogene Bild sichtbar. Durch die in § 1 beschriebenen Sprünge des Funkens ist das etwa 5 mm breite Bild des Spaltes auf mehr als 2 cm beim Photographieren ausgezogen. Zur Verkleinerung der Expositionszeit war das Bild durch eine Zylinderlinse zusammengedrückt; 1 cm des Bildes entspricht $2 \cdot 10^{-5}$ sec. Auch aus der Photographie ersieht man, wenn auch bei weitem nicht so genau wie bei den visuellen Beobachtungen, daß Glycerinlösung keine merkliche Verlängerung der Dauer des Leuchtvorganges aufweist.

Die genannten zähen Lösungen wurden auch in den Phosphoroskopen II und III untersucht. Zur Beobachtung im Phosphoroskope III wurden die zähen Lösungen auf Glimmerplättchen aufgetragen, die selbst keine Phosphoreszenz zeigten. Die Glycerinlösungen verschiedener Konzentrationen 10^{-4} bis 10^{-3} g/cm^3 von Fluorescein, Rhodamin B, Rhodulin orange N, Eosin S, Eosin bl zeigten im Phosphoroskop III keine Phosphoreszenz bei Beleuchtung mit intensivem konzentrierten Bogenlicht, obwohl Maßnahmen getroffen waren, um noch ein sehr schwaches Leuchten bemerken zu können[1]). Andererseits zeigten sehr zähe, doch langsam fließende Zuckersiruplösungen in den Phosphoroskopen II und III in manchen Fällen eine ganz merkliche Phosphoreszenz, die aus dem Leuchten des Zuckers selbst und dem des Farbstoffs zusammengesetzt war. Die gelatinierten Wasserlösungen, zähe Lösungen von Celluloid im Aceton und ähnliche kolloidale Mittel sind zum Nachweis der Existenz der Phosphoreszenz im flüssigen Zustande wenig tauglich, weil bei ihnen ein Teil des Farbstoffs in festen kolloidalen Teilchen gelöst ist und demgemäß die etwaige Phosphoreszenz immer der festen Phase zugeschrieben werden kann. Auf Grund unserer Versuche können wir schließen, daß die ersten Spuren der Phosphoreszenz von langer Dauer in Flüssigkeiten nur bei sehr großer Viskosität derselben (größer als im Glycerin) merklich werden können.

Weiter wurden die festen Lösungen in Zucker und Gelatine untersucht. Die Vorbereitung des phosphoreszierenden Gelatinehäutchens gelingt nicht immer gut. Ein mit Fluorescein angefärbtes Häutchen zeigte z. B. schöne Phosphoreszenz, die mehr als 1 sec dauerte, das andere fast keine. Viel

[1]) Die positiven Ergebnisse mit Glycerinlösungen wurden unlängst von Herrn F. Perrin erhalten (C. R. 178, 2252, 1924). Die Ursache dieser Unstimmigkeit können wir nicht erklären.



sicherer gelingt die Vorbereitung der phosphoreszierenden Zuckerplättchen. Indem man durch langsames Kochen die Temperatur des Zuckersirups auf etwa 160° erhöht und darauf die Flüssigkeit auf Spiegelglas, oder besser auf Glimmer ausgießt, erhält man reine durchsichtige Zuckerplättchen von beliebiger Dicke, die in einigen Fällen mehrere Tage ohne auszukristallisieren erhalten bleiben können. Rhodamin B zeigte beinahe keine Phosphoreszenz weder im Zucker, noch in Gelatine; Fluoreszein gibt im Zucker auch sehr schwache Phosphoreszenz. Ausgezeichnete Phosphoreszenz in Zucker gibt Rhodulin orange N (Bayer) und Aesculin (Kahlbaum). Die grüne, durch den Kohlenbogen angeregte Phosphoreszenz von Rhodulin in Zucker, ist während 8 bis 10 sec noch merklich und ist so intensiv, daß sie im gut beleuchteten Zimmer noch nach 1 bis 2 sec deutlich sichtbar ist. Während der Belichtung leuchtet Aesculin in Zucker mit der bekannten schönen blauen Farbe. Wenn man die Platte aus dem erregenden Lichtbündel herauszieht, leuchtet sie während 1 bis 2 sec mit intensivem grünlichen Lichte. Die beiden Phosphore, Rhodulin und Aesculin in Zucker sind zu Demonstrationszwecken besonders geeignet.

Die Untersuchung der angefärbten Zuckerplättchen im Phosphoroskop I zeigte auch immer nur die Anwesenheit der Fluoreszenz allein (mit einer Genauigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ sec). Diese Fluoreszenz war immer scharf begrenzt und zeigte keine Verlängerung im Vergleich mit Wasserlösungen. Die Phosphoreszenz selbst des außerordentlich intensiv leuchtenden Rhodulins war im Phosphoroskop I nicht merklich, was selbstverständlich ist, da die Dauer dieser Phosphoreszenz mindestens 100 Umdrehungen umfaßt, und demgemäß verteilt sich das Leuchten fast gleichmäßig über den ganzen Beobachtungskreisumfang (d. h. über $\sim$ 12 m, wenn man die Beobachtungen im Abstand 2 m von dem Spiegel ausführt). Die Länge des auseinandergezogenen Bildes wird in diesem Fall mehr als 1 km.

Die scharfe Grenze zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei Auflösung im Phosphoroskop I kann kaum anders gedeutet werden, als ein Beweis des wesentlichen Unterschieds der beiden Vorgänge. Die leuchtenden Moleküle können fluoreszieren oder phosphoreszieren, es gibt keine stetigen Übergangsstufen zwischen beiden Zuständen.

Die große Intensität und Dauer der Phosphoreszenz von Rhodulin erlaubte die optischen Eigenschaften des Leuchtens näher zu untersuchen. Es wurde erstens das Phosphoreszenzspektrum von Rhodulin gemessen. Zu diesem Zwecke wurde das Bild des im Phosphoroskope III leuchtenden Rhodulins auf einen Spalt des König-Martensschen Spektralphotometers

geworfen und mit dem Lichte einer 1000 Kerzen-Lampe, die zur Erregung diente, verglichen. Nachher wurde das Licht dieser Lampe mit dem der Hefnerkerze verglichen. Auf solche Weise wurde die Energieverteilungskurve der Phosphoreszenz von Rhodulin erhalten (Fig. 4). In derselben Weise wurde auch das Fluoreszenzspektrum von Rhodulin gemessen. Anstatt einer festen Platte wurde aber diesmal eine noch flüssige Zuckersiruplösung angewendet, die nur eine sehr schwache Phosphoreszenz aufwies. Die Kreuzchen in der Fig. 4 entsprechen der Fluoreszenz, die Kreischen der Phosphoreszenz. Die beiden Spektra sind innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung identisch.

Von Carrelli und Pringsheim[1]) wurde im Eosin-Gelatineplättchen bei Erregung mit polarisiertem Lichte die Polarisation der Phosphores-

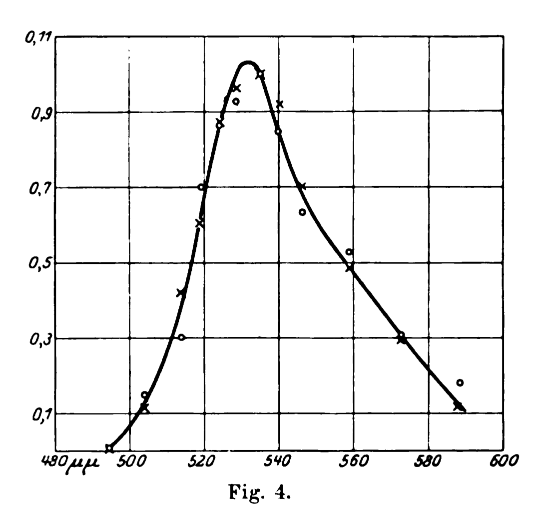


Fig. 4.

zenz nach $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec nach Erregung entdeckt. Die Intensität der Phosphoreszenz von Rhodulin in Zucker war so groß, daß wir leicht die Polarisation der Phosphoreszenz noch nach 1 bis 2 sec verfolgen konnten. Wir benutzten folgende einfache Anordnung (Fig. 5). Der hölzerne Kasten K mit zwei Öffnungen O_1 und O_2 kann in seiner Längsrichtung schnell oder langsam verschoben werden. In der in der Fig. 5 gezeichneten Lage fällt das Licht einer 1000-Kerzen-Lampe durch einen drehbaren Nicol auf die Zuckerplatte. In der zweiten punktiert gezeichneten Lage wird das erregende Licht abgeschirmt und das Bild des phosphoreszierenden Fleckes fällt dann auf die beiden Spalte des König-Martensschen

[1]) A. Carrelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 17, 287, 1923.

Spektralphotometers. Nach vier bis fünf Verschiebungen gelingt es die beiden Hälften des Sehfeldes auf Gleichheit einzustellen. Die eine Messung geschieht bei Erregung mit horizontalen Schwingungen, die andere mit vertikalen. Der Polarisationsgrad bestimmt sich dann in einer Weise, die von einem von uns vorgeschlagen wurde [1]). Es ergab sich dabei für drei Plättchen von verschiedenen Konzentrationen (10^{-3} bis 10^{-4} g/cm³) der Polarisationsgrad von 22 Proz., der etwa 1 bis 2 sec nach der Erregung gemessen wurde.. Es wurde auch Polarisation der Fluoreszenz plus Phosphoreszenz während der Erregung gemessen. In der beschriebenen Anordnung wurde der Kasten weggeräumt, und zwischen Zuckerplatte und Lichtquelle einerseits, zwischen Platte und Spektralphotometer andererseits

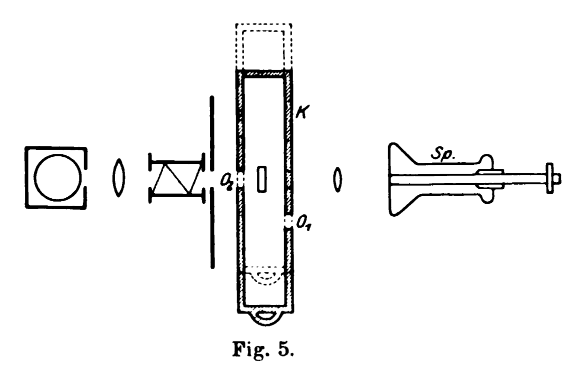


Fig. 5.

wurden die komplementären Lichtfilter aufgestellt, durch deren Kombination nur Fluoreszenz und kein erregendes Licht durchdringen konnte. Die gemessene Polarisation erwies sich praktisch mit der der Phosphoreszenz identisch (23 Proz.). Da in fester Zucker-Rhodulinlösung Phosphoreszenz einen sehr bedeutenden, vielleicht den Hauptteil ausmacht, so ist dieses Zusammenfallen wenig verwunderlich. Sehr zähe, leimartige Zuckersiruplösung von Rhodulin mit schwacher Phosphoreszenz zeigt bei Erregung mit polarisiertem Licht einen viel höheren Polarisationsgrad von 36 Proz. Ob es einen Sprung in der Polarisation der Fluoreszenz beim Übergang vom flüssigen zur festen Phase gibt, oder ob die Polarisation der Fluoreszenz und Phosphoreszenz wesentlich verschieden sind, können wir vorläufig nicht entscheiden.

Am Beispiel von Rhodulin in Zucker sieht man, daß, obwohl Fluoreszenz und Phosphoreszenz zweien verschiedenen physikalischen Vorgängen entsprechen, zwischen welchen es keinen stetigen Übergang

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **32**, 721, 1925.

gibt, trotzdem ihre optischen Charakteristika (Spektrum und Polarisation) fast vollkommen zusammenfallen können. Auf die Frage nach der Verschiedenheit der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektra von Aesculin in Zucker, die wahrscheinlich mit dem komplizierten Charakter der Absorption und des Fluoreszenzspektrums dieser Substanz in Zusammenhang steht, werden wir in einer anderen Arbeit zurückkommen.

§ 3. Der zeitliche Verlauf der Phosphoreszenz von Uranglas und Uranylnitrat. Mittels des Phosphoroskops I konnten wir leicht den ganzen Verlauf des Nachleuchtens von Uranglas beobachten, da in diesem Falle die intensive Phosphoreszenz von verhältnismäßig kurzer Dauer ist. Bei Rotation des Motors des Phosphoroskops I erschien auf dem Mattglase ein Bild, das schematisch in der Fig. 6 gezeichnet ist. Oben ist das Aussehen des stehenden Bildes der Spalte dargestellt. Die äußeren Ränder des ausgezogenen Bildes entsprechen der Fluoreszenz einer sehr dünnen wässerigen Lösung von Fluorescein, die kein merkliches Nachleuchten aufweist. Der mittlere Teil gibt den zeitlichen Verlauf des Leuchtens von Uranglas wieder. Das Leuchten beginnt später, als die Erregung aufhört. Diese Verspätung entspricht angenähert $5 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ sec und ist ganz merklich. Weiter erstreckt sich ein langer Schweif der Phosphoreszenz, der auf einem Wege von etwa 50 cm (d. h. $8 \cdot 10^{-4}$ sec) auf dem mattierten Glase verfolgt werden kann. Die Abklingung zeigt ein Maximum, das nicht scharf angedeutet ist und etwa 3 bis $5 \cdot 10^{-5}$ sec entspricht. In der Fig. 7 ist eine Photographie dieses Vorganges abgebildet. Die Aufnahme wurde ohne Spalt im Abstand von 1 m von dem Spiegel gemacht und ist infolge der in § 1 beschriebenen Schwankungen des Bildes verwaschen. Oben ist das stehende Bild aufgenommen. Die äußeren intensiven Flecke des auseinandergezogenen Bildes entsprechen dem Leuchten von Fluorescein im Wasser, der mittlere Teil der Phosphoreszenz von Uranglas. Die Verspätung ist ganz klar ausgesprochen und im Vergleich mit visuellen Beobachtungen selbst etwas übertrieben, da die äußeren Ränder überexponiert sind.

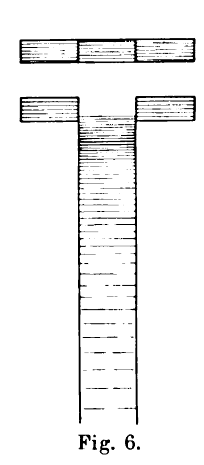


Fig. 6.

Es gibt also im Uranglas keine Fluoreszenz und nur Phosphoreszenz allein, die nach der momentanen Erregung nicht sofort auftritt, sondern nach einer meßbaren Zeit ein Maximum erreicht. Letztere merkwürdige Tatsache wurde auch im Uranylnitratkristall gefunden. Wegen der Un-

reinheit des Kristalls war diesmal am Kopfe des Bildes immer Licht sichtbar, das durch Zerstreuung im Kristall hervorgerufen wurde. Vorläufig können wir also nicht entscheiden, ob es in diesem Falle auch keine Fluoreszenz gab. Weiter, so wie im Uranglas, dehnte sich ein langer Schweif der Phosphoreszenz, der aber vom zerstreuten Lichte durch einen merklichen dunklen Raum (der etwa $1 . 10^{-5}$ entsprach) abgetrennt war. Das unscharfe Maximum der Phosphoreszenz entsprach angenähert 2 bis $3 . 10^{-5}$ sec.



Fig. 7.

Die Erscheinung der Verspätung des Nachleuchtens wurde zum ersten Male von Wood in der Phosphoreszenz des Hg-Dampfes und in Platinbariumcyanür entdeckt[1]). In den bekannten Versuchen von Wien[2]) zeigte sich die Existenz eines Maximums beim Abklingen des Leuchtens von Kanalstrahlen. Weiter wurde ein Intervall zwischen Erregung und Fluoreszenz in flüssigen Farbstofflösungen von Gottling[3]) nach der Abraham-Lemoineschen Methode gefunden. Die zahlreichen bisherigen Versuche, die Abklingungsgesetze der Phosphoreszenz durch Formeln der monomolekularen oder bimolekularen Prozesse zu beschreiben, sind demgemäß streng genommen unrichtig, da sie die Existenz des beschriebenen Maximums des Nachleuchtens nicht erklären.

Im Zusammenhang mit den beschriebenen Versuchen mit Uransalzen war es von Interesse, zu untersuchen, ob sich auch in der Phosphoreszenz von langer Dauer bei kurzer Beleuchtung ein Maximum des Abklingens nachweisen läßt. Die Versuche solcher Art sind nicht leicht zu bewerkstelligen. In solchen Phosphoren, wie z. B. Rhodulin in Zucker, erhält man intensive Phosphoreszenz nur nach einer

---

[1]) R. W. Wood, l. c.

[2]) W. Wien, Ann. d. Phys. **66**, 229, 1921; **73**, 483, 1924. Vgl. auch G. Mie, ebenda **66**, 237, 1921.

[3]) P. F. Gottling, Phys. Rev. **22**, 566, 1923.

genügend langen Belichtung, wenn der Phosphor „gesättigt" wird. Bei kurzer Belichtung wird die Phosphoreszenz sehr schwach. Die Anwendung schnell wiederkehrender periodischer Belichtungen ist andererseits wegen der langen Dauer der Phosphoreszenz unmöglich. Wir haben nur einige orientierende Versuche solcher Art mit Rhodulin in Zucker ausgeführt. Auf alle Öffnungen der Scheibe des Phosphoroskops II (Fig. 2) wurden Stückchen einer Rhodulinzuckerplatte aufgeklebt. Das Bogenlicht erregte die Phosphoreszenz durch die Blende B_3. Die Scheibe wurde langsam gedreht (etwa 1 Umdrehung in der Sekunde). Es entstand ein leuchtender Kreis der phosphoreszierenden Zuckerplättchen. Die Geschwindigkeit der Rotation wurde so ausgewählt, daß bei Rückkehr zur Belichtungsstelle die Phosphoreszenz praktisch verschwunden war. Man konnte auf diesem leuchtenden Kreise sehen, wie die Phosphoreszenz von der Belichtungsstelle an langsam abklang, daß dabei aber kein Maximum nachweisbar war. Mit dieser einfachen Anordnung kann nur das Nachleuchten von $1 \cdot 10^{-2}$ sec merklich werden. Wir schließen also nach diesem Versuche, daß, wenn es ein Maximum des Nachleuchtens bei Rhodulin in Zucker gibt, es früher als nach $1 \cdot 10^{-2}$ sec stattfinden muß. Auf die weitere Untersuchung dieser Frage beabsichtigen wir in nächster Zeit zurückzukommen.

§ 4. Die Möglichkeit einer Verminderung der Absorption der fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Körper bei Belichtung mit intensivem Funkenlicht.

Die Gültigkeitsgrenzen des Bouguerschen Gesetzes der Unabhängigkeit des Absorptionsvermögens eines Körpers von der Intensität des einfallenden Lichtes sind sehr weit. Es gelang einem von uns[1]), vor einigen Jahren nachzuweisen, daß der Absorptionskoeffizient eines solchen Mediums, wie z. B. mit Rhodamin angefärbte Gelatineplättchen, sich bei Variation der Energie des einfallenden sichtbaren Lichtes in den Grenzen von etwa $1 \cdot 10^{-10}$ bis 10^8 erg/sec pro Quadratzentimeter nicht änderte. Quantentheoretisch kann man aber Abweichungen von diesem Gesetz im Gebiet der außerordentlich kleinen Energieströme und auch bei Belichtung mit außerordentlich großen Intensitäten erwarten. Bei verschwindend kleinen Intensitäten müssen nach der Lichtquantentheorie zeitliche Schwankungen der Absorption existieren; ein Lichtquant muß als ganzes absorbiert oder durchgelassen werden. Die Abweichungen bei großen Intensitäten stehen nach der Quantentheorie in Zusammenhang

[1]) S. J. Wawilow, Über die Unabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten des Lichtes von der Intensität. Nachr. d. Moskauer Physik. Instituts 1, 92. 1920 (russisch).



mit endlicher Dauer der angeregten Zustände der Moleküle. Das Bouguersche Gesetz kann in folgender Form ausgedrückt werden:

$$J = J_0 e^{-N\alpha}, \tag{1}$$

wo J_0 die einfallende, J die durchgelassene Energie des monochromatischen Lichtes und α das mittlere Absorptionsvermögen eines einzelnen Moleküls ist. Bei dauernder Belichtung wird ein Bruchteil x der gesamten Zahl N der absorbierenden Moleküle stationär in den erregten Zustand versetzt; demgemäß muß man anstatt (1):

$$J = J_0 e^{-N(1-x)\alpha} \tag{2}$$

schreiben. Hier ist $x = f(J_0)$, und das Bouguersche Gesetz verliert seine strenge Gültigkeit. Im Falle von kleinen Werten von x kann die absorbierte Energie J_{abs} nach (1) berechnet werden; da wird

$$x = \frac{J_{abs} \cdot \tau}{N \cdot h\nu}, \tag{3}$$

wo τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes ist und $h\nu$ dem absorbierten Lichtquantum entspricht.

Die Messungen der im sichtbaren Spektrum absorbierten Energie des konzentrierten Bogenlichtes in Fluoresceinlösungen zeigten, daß mit Bogenlicht nur jene Abweichungen von (1) merklich werden können, die einem τ von der Ordnung nicht kleiner als etwa 10^{-4} sec entprechen. Es ist daher wahrscheinlich aussichtslos, mit konzentriertem Sonnen- oder Bogenlicht für flüssige Lösungen merkliche Abweichungen vom Bouguerschen Gesetz zu erhalten. Aus denselben Gründen muß die Proportionalität zwischen der Intensität des einfallenden Lichtes und der der erregten Fluoreszenz in flüssigen Lösungen in weiten Grenzen streng erfüllt werden [1]. Andererseits offenbart sich in Phosphoren mit langdauernder Phosphoreszenz die angedeutete Absorptionsverminderung in der bekannten Erscheinung der Anklingung und Sättigung von Phosphoren bei dauernder Belichtung.

Günstiger für die qualitative Beobachtung des angedeuteten Effekts sind die Verhältnisse bei Benutzung des Funkenlichtes. Hier kann man intensive Belichtung von kurzer Dauer (von 10^{-5} bis 10^{-8} sec) erhalten. Es sei $T \lessapprox \tau$. Wenn man der Einfachheit halber annimmt, daß während T die Intensität des Funkenlichts denselben mittleren Wert behält, so

[1]) Vgl. R. W. Wood, Phil. Mag. **43**, 761, 1922.



kann man leicht zeigen, daß bei monochromatischer Belichtung der mittlere Wert von x wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$x = \frac{E}{2\,h\nu N}, \tag{4}$$

wo E die während des Leuchtens des Funkens absorbierte Energie ist.

Es wurden einige orientierende Messungen der Energie des Funkenlichtes ausgeführt. Zwei Leidener Flaschen wurden von einem Transformator geladen. Die Entladung (die einer Wellenlänge von etwa 50 m entsprach) geschah durch eine 10 bis 12 mm weite Al-Funkenstrecke (bei anderen Versuchen wurden auch Cu-, Zn-, Cd-Elektroden gebraucht). Das Funkenlicht wurde auf einen Fleck von 0,16 qcm konzentriert. Dieses konzentrierte Licht ging durch eine 2 mm dicke Glasküvette mit Fluorescein-Glycerinlösung von der Konzentration 10^{-4} g/cm³. Die Energiemessungen wurden mit Thermoelement, Galvanometer und Hefnerkerze als Etalon ausgeführt. Es zeigte sich, daß während einer Entladung die an der Stelle der Konzentration des Lichtes im Sichtbaren absorbierte Energie 900 erg betrug. Wenn man in (4) für $h\nu$ $4 \cdot 10^{-12}$ erg einsetzt (Maximum der Absorption von Fluoresceinlösung), für N $5{,}8 \cdot 10^{15}$ und für E $9 \cdot 10^{2}$ erg annimmt, so erhält man $x \sim 2$ Proz. Wenn die Bedingung $T \leqq \tau$ erfüllt ist, so bleibt x dasselbe für jeden Wert von τ, der dieser Bedingung entspricht. Bei unseren Versuchen war die Entladung nicht aperiodisch und entsprach einem Dämpfungsdekrement von etwa 0,1 bis 0,2. Die mittlere Dauer der Entladung T war demzufolge von der Ordnung 10^{-6} sec.

Bei unseren zahlreichen Absorptionsmessungen ging das konzentrierte Funkenlicht durch eine 2 mm dicke Küvette. Die eine Hälfte des Bildes des Funkens ging durch die Lösung, die andere durch Glas. Die entsprechenden Hälften des Bildes wurden auf die beiden Spalte des Spektralphotometers geworfen. Ein blaues oder gelbes Lichtfilter, das das erregende Licht im beobachteten Spektralgebiet auf den fünften bis zehnten Teil schwächte, wurde einmal zwischen Lichtquelle und Küvette aufgestellt, das andere Mal zwischen Küvette und Spektralphotometer. Zur Erreichung einer großen Genauigkeit waren zahlreiche Messungen nötig (50 bis 100 in jeder Stellung des Lichtfilters). Die letzteren besonders sorgfältigen Messungen führten zum negativen Ergebnis. Bei Benutzung des Lichtfilters, also bei etwa zehnfacher Veränderung der einfallenden Energie, blieb das Absorptionsvermögen von Fluorescein-Wasser- und -Glycerinlösungen mit einer Genauigkeit von etwa 0,3 Proz.



dasselbe. Daraus können wir in Übereinstimmung mit den in § 2 beschriebenen Versuchen schließen, daß in diesem Falle $\tau < 10^{-6}$ sec ist.

Positive Ergebnisse wurden dann mit Uranglas erhalten. Der Versuch war in derselben Weise ausgeführt mit dem Unterschied, daß anstatt der Küvette mit Lösung jetzt eine Uranglasplatte aufgestellt wurde, durch die die eine Hälfte des Funkenbildes ging, die andere Hälfte fiel direkt auf den Spalt des Spektralphotometers. Die Schwächung des Lichtes geschah durch ein gelbes Glas, das bei 454 $m\mu$ das Licht auf den dritten Teil schwächte. In jeder Stellung des Lichtfilters wurden 50 Messungen ausgeführt. Die erhaltenen mittleren Werte des Drehungswinkels des okularen Nicols am Spektralphotometer sind:

$$58{,}7^0 \pm 0{,}1 \quad \text{und} \quad 58{,}3^0 \pm 0{,}1.$$

Das entspricht den Absorptionskoeffizienten:

$$2{,}576 \quad \text{und} \quad 2{,}544.$$

Die erste Zahl wurde bei der Stellung des Lichtfilters vor der Küvette, die zweite hinter der Küvette erhalten. Das entspricht einer Verminderung des Absorptionskoeffizienten um etwa 1,5 Proz. Der beobachtete positive Effekt übersteigt nicht weit die erreichte Genauigkeitsgrenze, ist aber im Einklang mit dem, was man im Uranglas überhaupt erwarten könnte. In diesem Falle ist $\tau \gg 10^{-6}$. Es sei bemerkt, daß wir auch mit konzentriertem Bogenlicht sichere Spuren einer Verminderung der Absorption bemerken konnten.

Wir glauben, daß man bei fast aperiodischer Entladung z. B. im Wasser Funken von solcher Intensität erhalten kann, daß vielleicht auch die Verminderung der Absorption in hell fluoreszierenden flüssigen Lösungen merklich wird.

Zusammenfassung.

1. Es sind zwei neue Phosphoroskope mit großem zeitlichem Auflösungsvermögen gebaut. Das erste Phosphoroskop mit rotierendem Spiegel erlaubt das Nachleuchten von 10^{-4} bis 10^{-6} sec Dauer zu beobachten, die Auflösung des anderen ist 10^{-2} bis $4 \cdot 10^{-5}$ sec.

2. Die Beobachtungen mit diesen Phosphoroskopen machen es wahrscheinlich, daß Phosphoreszenz und Fluoreszenz in festen und flüssigen zähen Medien zwei verschiedenen physikalischen Vorgängen entsprechen, zwischen welchen kein stetiger Übergang stattfindet.

3. Die Untersuchung der Phosphoreszenz von Rhodulinorange N in festem Zucker zeigt, daß Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektra



identisch sein können und daß Phosphoreszenz noch nach 1 bis 2 sec polarisiert bleibt.

4. Es ist bewiesen, daß im Uranglas nur Phosphoreszenz auftritt, die mit einer Verspätung gegen das erregende Licht beginnt und ein Maximum aufweist. Ähnliche Ergebnisse sind für Uranylnitrat gefunden. In Rhodulinorange-Zuckerlösung wurde kein Maximum des Nachleuchtens innerhalb der Grenzen von 10^{-2} sec gefunden.

5. Es ist auf die Möglichkeit einer Schätzung der mittleren Zeit des erregten Zustandes der Moleküle durch die Verminderung der Absorption bei Belichtung mit intensivem Funkenlicht hingewiesen. Positive Ergebnisse wurden im Uranglas erhalten, obwohl die beobachteten Abweichungen nicht weit entfernt von der Genauigkeitsgrenze der Messungen liegen.

Diese Arbeit wurde im Moskauer Institut der Physik und der Biophysik ausgeführt. Wir benutzen diese Gelegenheit, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff, für die liebenswürdige Überlassung aller nötigen Mittel innigst zu danken. Wir danken auch Herrn N. A. Smirnoff für seine Hilfe bei den ersten Versuchen mit dem Phosphoroskop I.

Moskau, Dezember 1925.

Autorenregister.

Register zu Band 31 bis 35.

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SECHSUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 231 Textfiguren

(März – Mai 1926)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN
1926

Inhalt.

Erstes Heft.

Abgeschlossen am 2. März 1926.

Zweites Heft.

Abgeschlossen am 8. März 1926.

Drittes Heft.

Abgeschlossen am 12. März 1926.

Viertes Heft.

Abgeschlossen am 22. März 1926.

Fünftes Heft.

Abgeschlossen am 27. März 1926.

Sechstes Heft.

Abgeschlossen am 1. April 1926.

Siebentes Heft.

Abgeschlossen am 13. April 1926.

Achtes Heft.

Abgeschlossen am 20. April 1926.

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 30. April 1926.

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 11. Mai 1926.

Über die Intensität von Röntgenspektrallinien in Abhängigkeit von der Erregungsspannung.

Von **H. Stumpen** in Bonn.

Mit zwölf Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1926.)

Die Abhängigkeit der Intensität von Röntgenspektrallinien von der Erregungsspannung wird hauptsächlich im Bereich hoher Spannungen nach der Ionisationsmethode untersucht. Bei niederen Spannungen bis zum etwa $4^1/_2$fachen Betrag der Anregungsspannung ergibt sich in Übereinstimmung mit früheren Versuchen Anwachsen der Linienintensität mit dem Quadrat der Spannung. Dann wird der Anstieg langsamer. Bei den Linien der L-Serie tritt ein erneuter stärkerer Anstieg ein, wenn die Anregungsspannung der K-Serie überschritten wird.

Messungen von Intensitäten charakteristischer Röntgenlinien sind in den letzten Jahren häufiger ausgeführt worden. Diese Arbeiten beschränken sich aber meist darauf, das Verhalten der Linienintensitäten bei niederen Spannungen nachzuprüfen. Solche Messungen wurden gemacht u. a. von Wooten[1]) an Molybdän und Palladium und von Webster und Clark[2]) an Rhodium. Sie ergaben, daß die Intensität der einzelnen Röntgenlinien anfangs mit dem Quadrat der angelegten Spannung ansteigt. Letzteres wies durch besonders sorgfältig ausgeführte Messungen Wooten an Molybdän und Palladium nach, der mit der Spannung bis annähernd 45 Kilovolt ging. Bei den angeführten Arbeiten wurde also der zwei- bis dreifache Betrag der Erregungsspannung des betreffenden Elementes nicht überschritten. Eine neuere Arbeit von Kettmann[3]) befaßt sich ebenfalls mit diesem Gegenstand. Kettmann untersucht zum Teil leichtere Elemente. Bei diesen konnte er die Anregungsspannung um ein Vielfaches derselben überschreiten. Die von ihm verwandte Höchstspannung betrug durchschnittlich 40 Kilovolt. Allerdings bedient sich Kettmann nicht der bei den übrigen Arbeiten angewandten alten Braggschen Ionisationsmethode, die wohl auch bei derartigen Messungen die zuverlässigsten Resultate liefern wird, sondern er photographiert die Linien bei den einzelnen Spannungen und photometriert sie dann. Die Kettmannsche Arbeit bestätigt die Wootenschen Messungen insofern, als auch er Anstieg der Linienintensität anfangs linear mit dem Quadrat der angelegten Spannung findet. Kettmann

[1]) B. A. Wooten, Phys. Rev. **13**, 71, 1919.
[2]) D. L. Webster, ebenda **7**, 403, 599, 1916.
[3]) G. Kettmann, ZS. f. Phys. **18**, 359, 1923.

stellt aber weiter bei höheren Spannungen Annäherung an eine Maximalintensität fest, bedingt durch die mit der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen wachsende Absorption in der Antikathode. Auf diese Absorption wird im weiteren Verlaufe dieser Arbeit noch eingegangen werden. Kettmann stützt seine Ergebnisse auf eine theoretische Überlegung von B. Davis[1]), die unter geeigneten Annahmen diese ganz gut wiedergibt. Davis, der von der Bohrschen Vorstellung des Atommechanismus und seiner Theorie der Stoßionisation ausgeht, wonach beim Zusammenstoß eines Kathodenstrahlelektrons mit einem kugelförmig gedachten Antikathodenatom nur die auf den Atommittelpunkt gerichtete Komponente der Elektronengeschwindigkeit die Anregungsenergie liefert, kommt schließlich zu einer verhältnismäßig einfachen Formel für die Linienintensität. Kettmann formt die nur für niedere Spannungen gültige Davissche Formel so um, daß sie auch für höhere Spannungen Gültigkeit erhält. Wie schon oben gesagt wurde, kommt man aber nur durch geeignete Annahmen zu einem mit den Kettmannschen Resultaten übereinstimmenden Ergebnis, da die Formel einige nicht oder schwer bestimmbare Faktoren enthält, so daß ein exakter Vergleich mit dem Experiment erst nach genauer Messung dieser Faktoren möglich ist. Als endgültige Formeln für die Linienintensitäten findet Kettmann einmal für sehr hohe Spannungen

$$J_\infty = C \cdot \frac{1}{\varkappa^2}, \tag{1}$$

dagegen für niedere Spannungen

$$J = C(V^2 - V_0^2), \tag{2}$$

wo $C = \frac{1}{b} \cdot E_a (h \nu_a) \cdot B \cdot N$ ist. Darin ist:

E_a der Bruchteil der für eine bestimmte Serie angeregten Atome, der gerade die Frequenz der Serie emittiert;

b eine Materialkonstante, die die Bremskraft der Antikathode für Kathodenstrahlelektronen angibt;

N die Zahl der pro Sekunde auftreffenden Kathodenstrahlelektronen;

B die Zahl der Zusammenstöße auf dem Wege 1 mit Atomen der Antikathode.

Ferner ist $\varkappa^2 = \frac{\mu \cdot c}{b}$. Darin ist μ der Absorptionskoeffizient der Antikathode und c der Weg vom Entstehungsort der Röntgenstrahlen bis zur Oberfläche. Die Gleichungen (1) und (2) können aber, wie schon

---

[1]) B. Davis, Phys. Rev. 11, 433, 1918.

erwähnt wurde, keinen direkten Anspruch auf Gültigkeit machen wegen der Unbestimmbarkeit einzelner Größen, für die zum Teil geeignete Annahmen gemacht werden. Gleichung (2) stimmt mit dem Experiment überein, was auch bei der ursprünglichen Davisschen Gleichung der Fall war. Dagegen ist dies für Gleichung (1), die sich aus den Umformungen ergibt, nicht genau erwiesen. Eine weitere Untersuchung, die sich mit der vorliegenden Frage beschäftigt, wurde von Unnewehr[1]) ausgeführt. Diese Arbeit wird im Anschluß an die vorliegenden Resultate besprochen.

Es erschien also notwendig, das Verhalten der Linienintensitäten bei höheren Spannungen mit Hilfe der Ionisationsmethode nachzuprüfen. Es wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit die Untersuchung im allgemeinen bis zu Spannungen durchgeführt, die die Anregungsspannungen um ein Vielfaches überschritten.

Apparate und Versuchsanordnung. Als Strahlenquellen standen zur Verfügung eine Lilienfeld-Röhre mit Molybdänantikathode, eine Coolidge-Röhre mit Kupferantikathode und eine Lilienfeld-Röhre mit Wolframantikathode. Die Kupferröhre besaß außerdem ein Lindemann-Fenster. Die Röhren wurden betrieben mit einer Radio-Silex-Einrichtung von der Firma Koch & Sterzel in Dresden, die mit 500 periodischem Wechselstrom eine Spannung bis zu 100 Kilovolt effektiv gab. Die Messungen wurden zum Teil bis 90 Kilovolt (eff.) ausgeführt. Die Spannung wurde gemessen mit einem (primären) Voltmeter derselben Firma, das wiederholt mit einer Normalfunkenstrecke und einem Spektrometer nach March, Stauig und Fritz nachgeprüft wurde. Es ergab sich dabei, daß die Angaben desselben bis auf kleine Ablesefehler richtig waren. Das Voltmeter zeigte die Effektivwerte der Spannung an. Mit Hilfe einer für die Apparatur aufgestellten Eichkurve konnte die Scheitelspannung, der die Frequenz der Endstrahlung entspricht, und die demnach für die Anregung der K- nnd L-Strahlung maßgebend ist, ohne weiteres ermittelt werden. Nach einigen früheren Untersuchungen, u. a. von F. Dessauer[2]), ist diese Arbeitsweise berechtigt. In den folgenden Kurven und Tabellen sind Effektivwerte angegeben. Der Spektrograph, der benötigt wurde, war nach dem Prinzip der Seemannschen Lochkameramethode im Institut gebaut worden. Er war ebenfalls für photographische Aufnahmen eingerichtet. Zu diesem Zweck wurde er durch einen herzförmigen Exzenter, der je nach der Größe des Spektralbereiches

[1]) Unnewehr. Phys. Rev. **22**, 1923.
[2]) F. Dessauer, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 168, 1919.

stellt aber weiter bei höheren Spannungen Annäherung an eine Maximalintensität fest, bedingt durch die mit der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen wachsende Absorption in der Antikathode. Auf diese Absorption wird im weiteren Verlaufe dieser Arbeit noch eingegangen werden. Kettmann stützt seine Ergebnisse auf eine theoretische Überlegung von B. Davis[1]), die unter geeigneten Annahmen diese ganz gut wiedergibt. Davis, der von der Bohrschen Vorstellung des Atommechanismus und seiner Theorie der Stoßionisation ausgeht, wonach beim Zusammenstoß eines Kathodenstrahlelektrons mit einem kugelförmig gedachten Antikathodenatom nur die auf den Atommittelpunkt gerichtete Komponente der Elektronengeschwindigkeit die Anregungsenergie liefert, kommt schließlich zu einer verhältnismäßig einfachen Formel für die Linienintensität. Kettmann formt die nur für niedere Spannungen gültige Davissche Formel so um, daß sie auch für höhere Spannungen Gültigkeit erhält. Wie schon oben gesagt wurde, kommt man aber nur durch geeignete Annahmen zu einem mit den Kettmannschen Resultaten übereinstimmenden Ergebnis, da die Formel einige nicht oder schwer bestimmbare Faktoren enthält, so daß ein exakter Vergleich mit dem Experiment erst nach genauer Messung dieser Faktoren möglich ist. Als endgültige Formeln für die Linienintensitäten findet Kettmann einmal für sehr hohe Spannungen

$$J_\infty = C \cdot \frac{1}{\varkappa^2}, \tag{1}$$

dagegen für niedere Spannungen

$$J = C(V^2 - V_0^2), \tag{2}$$

wo $C = \frac{1}{b} \cdot E_\alpha (h \nu_\alpha) \cdot B \cdot N$ ist. Darin ist:

E_α der Bruchteil der für eine bestimmte Serie angeregten Atome, der gerade die Frequenz der Serie emittiert;

b eine Materialkonstante, die die Bremskraft der Antikathode für Kathodenstrahlelektronen angibt;

N die Zahl der pro Sekunde auftreffenden Kathodenstrahlelektronen;

B die Zahl der Zusammenstöße auf dem Wege 1 mit Atomen der Antikathode.

Ferner ist $\varkappa^2 = \frac{\mu \cdot c}{b}$. Darin ist μ der Absorptionskoeffizient der Antikathode und c der Weg vom Entstehungsort der Röntgenstrahlen bis zur Oberfläche. Die Gleichungen (1) und (2) können aber, wie schon

---

[1]) B. Davis, Phys. Rev. **11**, 433, 1918.

erwähnt wurde, keinen direkten Anspruch auf Gültigkeit machen wegen der Unbestimmbarkeit einzelner Größen, für die zum Teil geeignete Annahmen gemacht werden. Gleichung (2) stimmt mit dem Experiment überein, was auch bei der ursprünglichen Davisschen Gleichung der Fall war. Dagegen ist dies für Gleichung (1), die sich aus den Umformungen ergibt, nicht genau erwiesen. Eine weitere Untersuchung, die sich mit der vorliegenden Frage beschäftigt, wurde von Unnewehr[1]) ausgeführt. Diese Arbeit wird im Anschluß an die vorliegenden Resultate besprochen.

Es erschien also notwendig, das Verhalten der Linienintensitäten bei höheren Spannungen mit Hilfe der Ionisationsmethode nachzuprüfen. Es wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit die Untersuchung im allgemeinen bis zu Spannungen durchgeführt, die die Anregungsspannungen um ein Vielfaches überschritten.

Apparate und Versuchsanordnung. Als Strahlenquellen standen zur Verfügung eine Lilienfeld-Röhre mit Molybdänantikathode, eine Coolidge-Röhre mit Kupferantikathode und eine Lilienfeld-Röhre mit Wolframantikathode. Die Kupferröhre besaß außerdem ein Lindemann-Fenster. Die Röhren wurden betrieben mit einer Radio-Silex-Einrichtung von der Firma Koch & Sterzel in Dresden, die mit 500 periodischem Wechselstrom eine Spannung bis zu 100 Kilovolt effektiv gab. Die Messungen wurden zum Teil bis 90 Kilovolt (eff.) ausgeführt. Die Spannung wurde gemessen mit einem (primären) Voltmeter derselben Firma, das wiederholt mit einer Normalfunkenstrecke und einem Spektrometer nach March, Stauig und Fritz nachgeprüft wurde. Es ergab sich dabei, daß die Angaben desselben bis auf kleine Ablesefehler richtig waren. Das Voltmeter zeigte die Effektivwerte der Spannung an. Mit Hilfe einer für die Apparatur aufgestellten Eichkurve konnte die Scheitelspannung, der die Frequenz der Endstrahlung entspricht, und die demnach für die Anregung der K- nnd L-Strahlung maßgebend ist, ohne weiteres ermittelt werden. Nach einigen früheren Untersuchungen, u. a. von F. Dessauer[2]), ist diese Arbeitsweise berechtigt. In den folgenden Kurven und Tabellen sind Effektivwerte angegeben. Der Spektrograph, der benötigt wurde, war nach dem Prinzip der Seemannschen Lochkameramethode im Institut gebaut worden. Er war ebenfalls für photographische Aufnahmen eingerichtet. Zu diesem Zweck wurde er durch einen herzförmigen Exzenter, der je nach der Größe des Spektralbereiches

[1]) Unnewehr. Phys. Rev. **22**, 1923.
[2]) F. Dessauer, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 168, 1919.

auswechselbar war, langsam geschwenkt. Die Schwenkungsdauer betrug ungefähr pro Grad eine Minute. Der Exzenter wurde mit Hilfe eines kleinen Motors durch doppelte Schneckenübertragung gedreht. Den Grundriß des Spektrographen zeigt Fig. 1. *A* bedeutet dabei die Grundplatte des Spektrographen aus Messing, die um eine Achse bei *S* drehbar ist. *S* ist der aus geschliffenen Wolframstücken bestehende Spalt, der durch die Stellschraube *B* erweitert und verengert werden kann. *K* ist der Kristall. Er ist an einem Arm *F* befestigt und kann durch die Stellschraube *G* dem Spalt beliebig genähert werden. Außerdem kann die Reflexionsfläche des Kristalls durch eine zweite Stellschraube dem Spalt parallel gemacht werden. *D* und die übrigen dick ausgezogenen Linien sind besonders dicke Bleiplatten. Bei *E* treten die Strahlen ein. *H* ist der Plattenhalter. Dieser war mit einer Skale versehen, so daß die mit einem Zeiger versehene Ionisationskammer bzw. der Spalt der Kammer nach Entwickeln der Platte direkt auf die zu messende Linie eingestellt werden konnte. Als Reflexionskristall wurde Steinsalz verwandt. Der Kristall wurde aus einem großen Vorrat, der freundlicherweise vom Kalisyndikat in Berlin zur Verfügung gestellt worden war, ausgesucht. Es zeigte sich, daß nur ganz wenige Spaltstücke, die im Spektrographen auf ihre Verwendungsmöglichkeit hin geprüft wurden, zu gebrauchen waren. Zum Schutze gegen die Feuchtigkeit der Luft wurde der Kristall nach manchen vergeblichen Versuchen mit dünnem, paraffingetränktem Papier fest umschlossen. Schwierigkeiten machte auch hierbei noch das richtige Justieren des Kristalls im Spektrographen. Der ganze Kristall wurde außerdem in eine Bleiumhüllung gekittet, die nur die Reflexionsfläche frei ließ. Auf diese Weise wurde vermieden, daß durch den Kristall dringende Strahlen an der Schutzhülle des Spektrographen reflektiert wurden und auf die Platte gelangten. Der Spektrograph gab scharfe und regelmäßige Linien. Die Intensität derselben wurde mit Hilfe einer Ionisationskammer gemessen, die mit einem

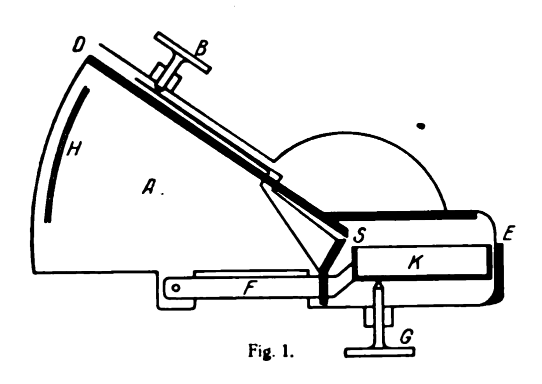


Fig. 1.

Wulfschen Einfadenelektrometer in Verbindung stand. Die Kammer war 30 cm lang und hatte einen Durchmesser von 7,5 cm. An ihrer Vorderseite war eine 4 mm dicke Bleiplatte angebracht. Durch einen Schlitz in derselben, hinter dem ein paraffiniertes Papierfenster sich befand, traten die Strahlen in die Kammer ein, nachdem sie vorher noch durch einen kurz vor der Kammer angebrachten justierbaren Spalt gegangen waren. Die Kammer besaß zwei Aluminiumelektroden, die gegen das Gehäuse durch Schwefelstopfen isoliert waren. Das Gehäuse wurde geerdet. Eine der Elektroden stand mit dem Elektrometer, das unter der Kammer angeordnet war, die andere mit dem positiven Pol der Netzspannung in Verbindung. Es erwies sich als notwendig, die Kammer zum Schutze gegen Streustrahlung mit einer Bleischicht zu umkleiden. Das Elektrometer war von der Firma Leybold in Köln geliefert. Es besaß ein stark vergrößerndes Zeiss-Okular, das eine genaue Ablesung der einzelnen Skalenteile ermöglichte. Seine Empfindlichkeit konnte durch Aufladen von Schneiden und Nähern derselben an den Faden sehr groß gemacht werden. Die Schneiden wurden je nach Linienintensität durch Anodenbatterien auf 105 Volt oder 210 Volt aufgeladen und bis auf 2 bis 3 mm an den Faden herangebracht. Das Elektrometer sowie die Zuleitung zu demselben waren in geerdeten Bleigehäusen eingeschlossen. Die Ionisationskammer drehte sich auf einem Kreise, dessen Mittelpunkt unter dem Spalt des Spektrographen lag. Zwischen der Röhre und der übrigen Versuchsanordnung befand sich ein 4 mm dicker Bleischirm. Durch einen Ausschnitt in demselben fielen die Strahlen auf den Spektrographen. Im Verlauf der Messungen zeigte es sich noch als notwendig, die gesamte Anordnung — Spektrograph, Kammer und Elektrometer — zum Schutze gegen Streustrahlung in ein geerdetes Bleigehäuse einzuschließen.

Gang der Messungen. Vor jeder Ionisationsmessung wurde eine photographische Aufnahme gemacht und die genaue Lage der zu messenden Linie mit Hilfe der oben erwähnten Skale festgestellt. Außerdem konnte natürlich die Lage der Linien durch langsames Bewegen der Kammer durch das Spektrum gefunden werden. Die erste Methode erwies sich aber als ebenso genau wie die zweite. Fiel der Strahl nun durch den Spalt in die Kammer ein, so lud sich der Elektrometerfaden auf und die Ablaufzeit wurde mittels Sekundenuhr festgestellt. Für jede Linie wurde eine ganze Reihe Messungen gemacht, die später auf denselben Grundwert, z. B. für 30 Kilovolt, durch Dividieren mit geeigneten Faktoren umgerechnet wurden.

Um zu einem allgemeinen Überblick über das Verhalten der Intensitäten der charakteristischen Röntgenlinien zu gelangen, wurden verschiedene Linientypen aus der K- und L-Serie beobachtet. Es wurden sowohl Elemente mit niederen Anregungsspannungen als auch solche mit hohen gemessen. An Molybdän, dessen Anregungsspannung für die K-Serie 19,5 Kilovolt ist, wurde die K_α-Linie gemessen. An Kupfer, für dessen K-Serie die Anregungsspannung 8,86 Kilovolt beträgt, wurde die K_α- und K_β-Linie untersucht. Als Typen der L-Serie wurden die L_β- und L_γ-Linien von Wolfram gemessen, wofür die Anregungsspannung der K-Serie 69,3 Kilovolt und die der L-Serie 12,1 Kilovolt ist.

Resultate. Wie schon bemerkt wurde, hat Wooten die Intensitäten der K_α- und K_β-Linien von Mo bis annähernd 45 Kilovolt gemessen. Die Wootenschen Messungen sind mit großer Sorgfalt ausgeführt worden. Ein Hauptteil seiner Arbeit beschäftigt sich mit dem Intensitätsverhältnis der K_α-Linie zur K_β-Linie. Er stellte dieses Verhältnis als konstant fest und fand für Mo den Wert 5,55. In vorliegender Arbeit wurde dieses Verhältnis nicht nachgeprüft, da der Zweck dieser Arbeit lediglich die Feststellung des Intensitätsverlaufes der einzelnen Linien sein sollte. Da außerdem bei dem nach der Lochkameramethode gebauten Spektrographen die beiden Linien von verschiedenen Stellen der Kristallfläche reflektiert werden, so konnten für exakte Messungen in der Kristallstruktur bedingte Fehler auftreten. Auch Wooten weist in seiner Arbeit, worin er die Braggsche Drehkristallmethode benutzt, darauf hin, daß nach Versuchen von W. C. Bragg die Reflexionskraft des Kristalls außerdem noch mit dem Reflexionswinkel variiert. Die genauen Werte dieser Abhängigkeit sind von Wagner und Kulenkampff[1]) ermittelt worden.

Die für die Messung der Mo-Linie benötigte Röhre war eine Lilienfeld-Röhre mit horizontaler Antikathode. Die Strahlen gingen unter kleinem Austrittswinkel von der Antikathode aus. Die Röhre wurde ebenso wie die beiden anderen Röhren während der gesamten Messung in derselben Stellung belassen, so daß eine Änderung des Austrittswinkels bei den einzelnen Meßreihen nicht eintrat. Es wurden an die Mo-Röhre Spannungen gelegt von 30 bis 80 Kilovolt (eff.) bei 7 Milliampere. Die einzelnen Meßreihen, für die das Zahlenmaterial im folgenden zusammengestellt ist, wurden zum Teil bei verschiedener Elektrometerempfindlichkeit ausgeführt. Außerdem wurde für einzelne Reihen die Spaltweite des

---

[1]) E. Wagner und H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. (4) **68**, 369, 1922.

Spektrographen geändert, wodurch die Linienintensität natürlich zunahm. Von den abgelesenen Werten der verschiedenen Meßreihen sind im folgenden die Mittelwerte, umgerechnet auf gleiche Elektrometerempfindlichkeit, angegeben.

Kilovolt (eff.)	30	40	50	60	70	80
Ablaufszeit I	62,5	36,0	25,27	17,22	12,77	10,0
„ II	57,0	32,93	23,33	15,9	11,7	10,0
„ III	60,0	33,63	21,81	16,36	11,81	10,0
„ IV	64,0	36,0	24,67	17,1	12,18	10,0
„ V	60,44	33,3	23,11	16,44	12,22	10,0
Mittelwert	60,79	34,37	23,64	16,6	12,13	10,0
Reziproker Wert	16,44	29,0	42,3	60,24	82,44	100,0

Die sich aus diesen Werten ergebende Intensitäts-Spannungskurve zeigt Fig. 2. Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Intensität der Mo K_α-Linie vom Quadrat der an die Röhre gelegten Spannung. Die Linie über-

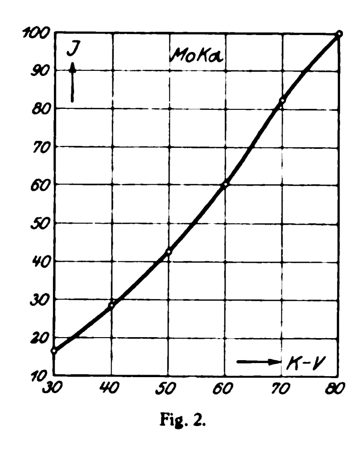


Fig. 2.

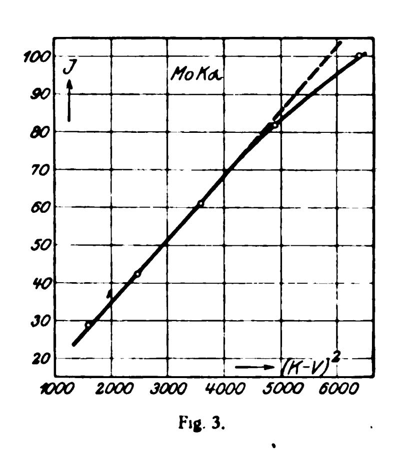


Fig. 3.

lagert sich dem kontinuierlichen Spektrum, das aber beim Molybdän im Verhältnis zur Linie so schwach ist, daß es mit der Ionisierungskammer bei der betreffenden Elektrometerempfindlichkeit nicht zu messen war. Es wird die Form der Intensitätskurve kaum beeinflussen.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß die Intensität mit der Röhrenspannung stark ansteigt bis annähernd 65 Kilovolt (eff.), von da an aber langsamer zunimmt. Noch deutlicher zeigt dies Fig. 3, wo auf der Abszisse die Quadrate der angelegten Spannungen aufgetragen sind. Bis ungefähr 65 Kilovolt (eff.) zeigt sich linearer Anstieg mit dem Quadrat der

Spannung. Bei 65 Kilovolt (eff.) tritt ein plötzliches Abweichen von der geraden Linie auf. Annähernd bei dem 4,5 fachen Betrage der Anregungsspannung der Linie tritt also bei Molybdän ein Knick auf. Der erste Teil dieses Ergebnisses bestätigt die Wootensche Messung, wo auch von einem Punkte ab nicht zu nahe der Anregungsspannung bis 50 Kilovolt lineares Anwachsen der Intensität mit dem Quadrat der Spannung erfolgte. Im allgemeinen stimmt dieses Ergebnis auch mit den Resultaten Kettmanns und Unnewehrs, dessen Messungen am Schluß erörtert werden, überein. Kettmann fand bei anderen Metallen auch dieses Umbiegen der Intensitätskurven. Er schreibt diese Erscheinung der mit der Eindringungstiefe der Kathodenstrahlelektronen in die Antikathode wachsenden Absorption der Röntgenstrahlen zu.

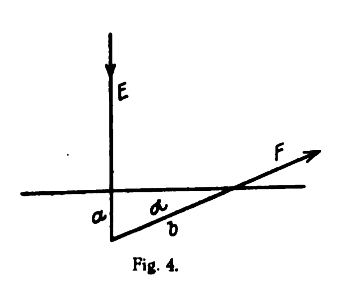


Fig. 4.

Der Einfluß der Absorption in der Antikathode kann durch nachstehende Betrachtung veranschaulicht werden. In Fig. 4 sei E der einfallende Kathodenstrahl, F der austretende Röntgenstrahl. a bedeutet dann die für die jeweilige Kathodenstrahlgeschwindigkeit bzw. Spannung in Betracht kommende Grenzdicke, durch die also die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen auf Null reduziert wird.

Der Neigungswinkel α zwischen austretendem Röntgenstrahl und Antikathodenfläche war annähernd 10°. b ist durch $\measuredangle \alpha$ und a bestimmbar und kann als die maximale Absorptionsschicht für den Röntgenstrahl bei einer der Strecke a entsprechenden Spannung gelten. Wenn auch für die auf dem Wege a ausgelösten Röntgenstrahlen die absorbierende Schicht kleiner als b sein wird, so kann die Strecke b doch als Maximalwert der Absorptionsschicht betrachtet werden. Die nachstehenden Betrachtungen, die sich auf Cu beziehen, sollen nur ein oberflächliches Bild von der größtmöglichen Wirksamkeit der Antikathodenabsorption geben. In Wirklichkeit sind die Absorptionsvorgänge in der Antikathode komplizierter, als daß sie durch derart einfache Rechnungen exakt ermittelt werden könnten. In nachstehender Tabelle ist die Schwächung der Strahlenintensität durch Absorption aus der Formel $J = J_0 . e^{-\mu d}$ ermittelt worden, worin der Faktor $e^{-\mu d}$ den Bruchteil der Strahlenintensität am Entstehungsort J_0 angibt, der aus der Antikathode austritt. In der Tabelle bedeutet β die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen auf Lichtgeschwindigkeit bezogen, $\varkappa$ die Grenzdicken in Millimeter, die von

Lenard[1]) an Al für verschiedene Spannungen ermittelt wurden. Für die Grenzdicken an anderen Stoffen stellte Lenard — mit einigen Ausnahmen — Massenproportionalität mit Al fest. Die Kathodenstrahlgeschwindigkeit berechnet sich nach der Formel $\frac{m}{2} \cdot v^2 = e \cdot V$.

KV	β	$\varkappa$ (Al)	$\varkappa$ (Cu)	b	$e^{-\mu d}$
10	0,1983	0,0019	0,000576	0,003318	0,853
20	0.2804	0,0082	0,002487	0,01433	0,5049
30	0,344	0,0205	0,006219	0,0358	0,1813
40	0,396	0,0365	0,01107	0,0638	0,04775
50	0,443	0,058	0,01759	0,10132	0,00798
60	0,485	0,0815	0,0247	0,1423	0,0013

Die Werte von $e^{-\mu d}$ zeigen, daß die ausgestrahlte Energie durch die Antikathodenabsorption eine sehr erhebliche Schwächung erleiden kann.

Bei der folgenden Messung wurde eine Coolidge-Röhre mit Kupferantikathode und Lindemann-Fenster benutzt. Durch das Lindemann-Fenster wurde die Absorption des Glases auf ein Minimum beschränkt. Die Antikathode war bei dieser Röhre ebenfalls horizontal, so daß die Strahlen auch hier unter kleinem Winkel austraten. Es wurden Messungen gemacht von 17,5 bis 40 Kilovolt (eff.) bei 8 Milliampere, so daß also die Erregungsspannung für die Kupferlinien um den fast 7 fachen Betrag überschritten wurde. Zur Messung kamen die K_α- und K_β-Linie. Der Vorgang der Messung war derselbe wie der bei Molybdän. Die einzelnen Meßreihen wurden ebenfalls durch Dividieren mit geeigneten Faktoren auf denselben Grundwert umgerechnet. Das Zahlenmaterial für die K_α-Linie ist im folgenden zusammengestellt. In den einzelnen Meßreihen sind ebenfalls Mittelwerte genommen. Die Zahl der abgelesenen Skalenteile betrug bei Meßreihe I bis VI fünf, bei Meßreihe VII, wo die Elektrometerempfindlichkeit erhöht wurde, sieben.

Kilovolt (eff.)	17,5	20	25	30	40
Ablaufszeit I	24,6	17,767	10,87	7,53	5,0
„ II	24,43	17,767	11,04	8,154	5,0
„ III	23,52	18,49	10,89	8,0	5,0
„ IV	—	17,4	11,09	7,42	5,0
„ V	—	17,76	11,06	7,40	5,0
„ VI	—	18,22	11,35	7,60	5,0
„ VII	—	17,6	10,58	7,58	5,0
Mittelwert	24,18	17,858	10,983	7,669	5,0
Reziproker Wert	4,135	5,6	9,1	13,04	20,0

[1]) P. Lenard, Abhandl. der Heidelberger Akad. d. Wissenschaften 1918, Nr. 5.

In Fig. 5 sind diese Werte graphisch dargestellt. Fig. 6 zeigt die Abhängigkeit der Intensität vom Quadrat der Spannung.

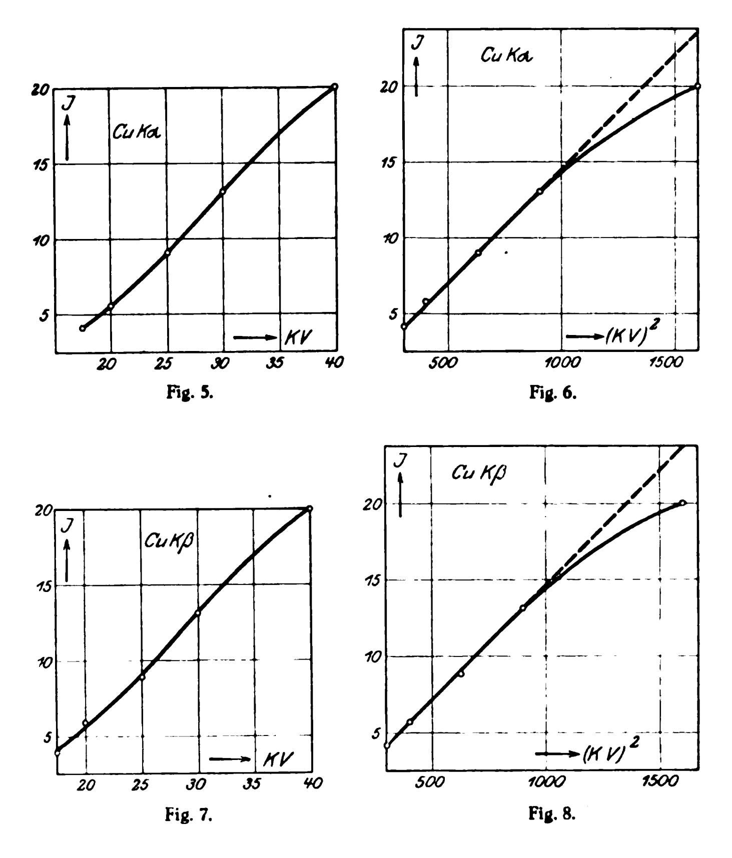


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 7. Fig. 8.

Folgende Tabelle gibt die ebenso abgelesenen Zahlen der K_β-Linie von Kupfer. Da die Rechnung die gleiche ist, sind nur die Mittelwerte angeführt.

Kilovolt (eff.)	17,5	20	25	30	40
Mittel der Ablaufszeit	23,6	17,38	11,23	7,6	5,0
Reziproker Wert	4,2	5,75	8,9	13,15	20,0

Aus Fig. 7 folgt, daß der Intensitätsverlauf der Cu K_α-Linie fast gleich ist dem der K_β-Linie. Ebenso große Ähnlichkeit zeigt nach Fig. 8 die Abhängigkeit vom Quadrate der Spannung.

Ein Vergleich der Kurven von Kupfer mit denen von Molybdän zeigt, daß diese von großer Ähnlichkeit sind. Beide steigen zunächst linear mit dem Quadrat der angelegten Spannung an und weichen dann an einer bestimmten Stelle von diesem quadratischen Anstieg ab. Diese Abweichung tritt bei beiden Metallen da auf, wo die angelegte Spannung annähernd den 4,5fachen Betrag der Anregungsspannung erreicht hat.

Linien der L-Serie wurden an Wolfram gemessen. Es wurden untersucht die L_β- und L_γ-Linie. Da bei Wolfram die charakteristischen L-Linien ziemlich schwach sind, dagegen der kontinuierliche Untergrund verhältnismäßig kräftig ist, gestalteten sich diese Messungen ziemlich schwierig. Obwohl die Elektrometerempfindlichkeit durch höheres Aufladen der Schneiden und Nähern derselben an den Faden erhöht wurde, waren die Ablaufszeiten noch verhältnismäßig groß. Sie zeigten jedoch bei den einzelnen Meßreihen ziemlich genaue Übereinstimmung. Sodann war das sich überlagernde kontinuierliche Spektrum zu messen und von der Gesamtintensität abzuziehen. Letztere Messungen waren wegen der vielen Nebenlinien des Wolframs besonders vorsichtig auszuführen. Von den auf beiden Seiten der Linie gemachten Ablesungen wurde das Mittel genommen. Die verwandte Röhre war eine Lilienfeld-Röhre mit einer um 45° geneigten Antikathode. Die Messungen wurden ausgeführt von 40 bis 90 Kilovolt (eff.) und bei 7 und 8 Milliampere. Das kontinuierliche Spektrum konnte nur von einschließlich 70 Kilovolt an gemessen werden, da bei niederen Spannungen die Ablaufszeiten zu groß wurden. Aber es ist in einer Reihe von früheren Arbeiten z. B. von Webster[1]) u. a. genau festgestellt worden, daß bei niederen Spannungen die Intensitätskurve einer bestimmten Wellenlänge des kontinuierlichen Spektrums geradlinig mit der Spannung ansteigt. Da dies in den vorliegenden Messungen auch bei höheren Spannungen gefunden wurde, konnte die

Kilovolt (eff.)	Ablaufszeit in Sekunden			
	I		II	
	Linie + kont. Sp.	Kont. Spektr.	Linie + kont. Sp.	Kont. Spektr.
40	180,6	—	174,0	—
50	140,0	—	111,3	—
60	103,0	—	84,0	—
70	76,6	198,6	68,6	166,4
80	66,2	164,6	56,6	135,0
90	53,3	144,6	48,6	120,0

[1]) D. L. Webster, Phys. Rev. 7, 403, 599, 1916.

gerade Linie, die für die Intensität gefunden wurde, ohne Fehlergefahr nach unten hin verlängert werden. Diese Verlängerung ist in den graphischen Darstellungen gestrichelt gezeichnet. Im vorstehenden Zahlenmaterial für die L_β-Linie sind die Mittelwerte von einigen Meßreihen angegeben.

Umrechnung auf denselben Grundwert:

Kilovolt (eff.)	40	50	60	70	80	90
Ablaufszeit	34,06 35,65	25,09 22,87	19,38 17,26	14,42 14,1	12,45 11,64	10,0 10,0
Mittelwert	34,9	23,48	18,32	14,26	12,04	10,0
Reziproker Wert	28,65	42,58	54,57	70,12	83,05	100,0

Umrechnung der Ablaufszeiten für das kontinuierliche Spektrum auf denselben Grundwert:

Kilovolt (eff.)	70	80	90
Ablaufszeit	37,38 34,2	30,99 27,75	27,22 24,65
Mittelwert	35,79	29,37	25,93
Reziproker Wert	28,0	33,9	38,6

Intensität der Linie nach Abzug des kontinuierlichen Untergrundes:

Kilovolt (eff.)	40	50	60	70	80	90
Intensität	16,5	25,0	32,3	42,12	49,5	61,4

Im folgenden ist das Zahlenmaterial für die L_γ-Linie zusammengestellt. Die L_γ-Linie wurde nach derselben Art und Weise wie die L_β-Linie gemessen. Es sind direkt die auf einen Grundwert umgerechneten Ablaufszeiten angegeben.

Kilovolt (eff.)	40	50	60	70	80	90
Ablaufszeit I	—	21,57	18,23	14,50	11,96	10,0
„ II	35,0	24,16	19,0	14,33	11,5	10,0
„ III	33,18	24,77	18,02	14,20	12,27	10,0
„ IV	37,32	25,47	18,42	15,55	12,44	10,0
Mittelwert	35,16	23,99	18,42	14,64	12,04	10,0
Reziproker Wert	28,43	41,68	54,28	68,3	83,05	100,0

Hiervon ist folgender Mittelwert des kontinuierlichen Spektrums abzuziehen:

Kilovolt (eff.)	70	80	90
Ablaufszeit	37,5	30,3	25,0
Reziproker Wert	26,6	33,0	40,0

Intensität der L_γ-Linie nach Abzug des kontinuierlichen Untergrundes:

Kilovolt (eff.)	40	50	60	70	80	90
Intensität	18,3	25,6	32,6	41,7	50,05	60,0

In den Fig. 9 und 10 sind die Intensitäten der Linien in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gezeichnet. In diesen Darstellungen zeigt die Kurve *A* den Verlauf der Intensität der Linie

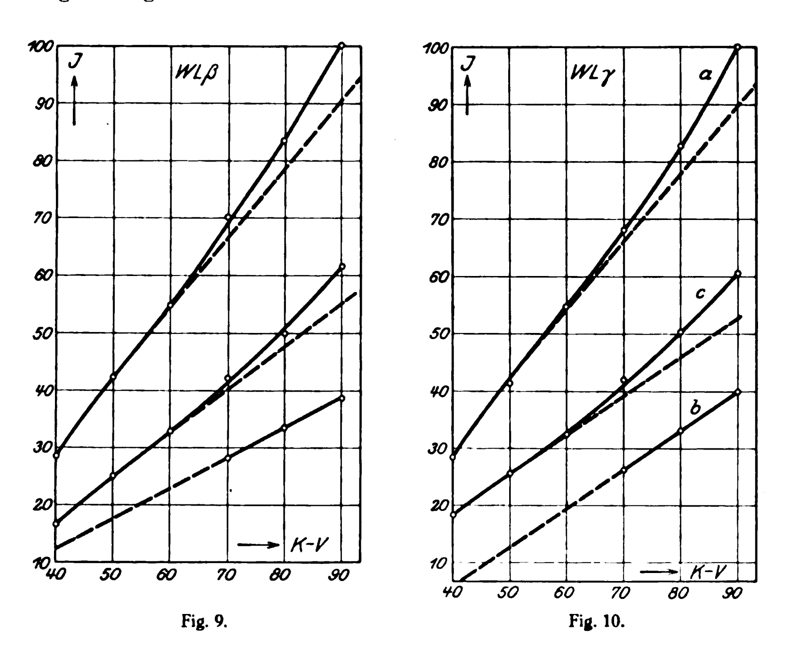


Fig. 9. Fig. 10.

einschließlich des kontinuierlichen Untergrundes. Kurve *B* stellt den Intensitätsverlauf des kontinuierlichen Grundes allein dar. *C* ist der Intensitätsverlauf der Linie nach Abzug des letzteren. Die Kurven zeigen, daß die Intensitäten der beiden Linien L_β und L_γ fast in der gleichen Weise verlaufen. Man kann annehmen, daß die Linienintensitäten bis ungefähr 40 Kilovolt (eff.) — annähernd dem 4,5fachen Betrag der

Anregungsspannung — linear mit dem Quadrat der Spannung anwachsen. Die bisherigen Messungen rechtfertigen diese Annahme.

Die vorliegenden Ergebnisse (Fig. 9 und 10) zeigen, daß die Intensitäten von 40 Kilovolt (eff.) ab zunächst langsam abnehmend, aber fast geradlinig mit der Spannung ansteigen. Ungefähr beim Einsetzen der K-Strahlung, die bei Wolfram bei annähernd 70 Kilovolt auftritt, erfolgt wieder ein stärkeres Anwachsen. Dieses Anwachsen wird durch eine Überlegung Smekals in seiner Arbeit über „Bohrsche Frequenzbedingung und Röntgenspektra“ [1]) erklärt. Zur Darlegung dieser Überlegung muß auf den Emissionsmechanismus im Atom näher eingegangen werden. Die Emission z. B. der K-Serien wird nach Kossel verursacht durch Entfernung eines Elektrons aus der K-Schale. Besetzt ein Elektron der äußeren Schalen die so frei gewordene Stelle, so wird eine K-Linie emittiert. Stammt dieses Elektron aus dem zweiten Ringe, so wird K_α, falls es aus dem dritten Ringe stammt, K_β emittiert usw. Die frei gewordene Stelle wird immer durch ein Elektron einer äußeren Schale besetzt, und dadurch wird immer eine langwelligere Linie emittiert, bis sich schließlich die freie Stelle an der äußeren Peripherie des Atoms vorfindet, die dann durch eines der frei herumfliegenden Elektronen infolge des elektrischen Feldes des Atoms besetzt wird. Das Atom ist so wieder in seinen Anfangszustand gebracht worden. Zur Anregung der L-Serie ist sodann nötig, ein Elektron aus der L-Schale zu entfernen. Die Emission spielt sich dabei genau so ab wie bei der K-Serie. Die weiteren Serien sind an die folgenden Ringe gebunden. Es folgt also hieraus, daß, sobald z. B. die K_α-Linie emittiert ist, der Zustand des Atoms gleich dem Zustand nach dem die Emission der L-Serie vorbereitenden Absorptionsakte ist, der in Entfernung eines Elektrons aus dem L-Ringe besteht. Ebenso ist einleuchtend, daß der Atomzustand nach der Emission von L_α übereinstimmen muß mit jenem unmittelbar nach einer K_β-Emission. Kossel kam durch diese Überlegung zu der bekannten Relation

$$K_\alpha + L_\alpha = K_\beta.$$

Sommerfeld berichtigte diese Gleichung in

$$\Delta = K_\alpha + L_\alpha - K_\beta,$$

wo Δ ein von 0 verschiedener „Kombinationsdefekt“ ist, der in Unterteilungen der M- und N-Schale seinen Ursprung hat. Diese Überlegungen des Emissionsmechanismus der Röntgenlinien ergeben notwendigerweise

[1]) A. Smekal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 149, 1919.

die Folgerung, daß die Emission von K_α und K_β stets die Emission langwelliger Linien nach sich ziehen muß. Daß die Anregungsgrenze der einzelnen Serien durch die Einsteinsche Gleichung $e.V = h.\nu$ scharf definiert ist, wird hierdurch nicht in Zweifel gezogen. Aber es wird die Folge notwendig, daß die Intensitätskurven der langwelligen Serien bei Steigerung des Potentials über V_0 hinaus, wo V_0 die Anregungsspannung ist, stärker ansteigen. Es wird dann die L-Serie außer auf die oben beschriebene Art und Weise außerdem noch als Folge der Anregung der K-Serie angeregt werden. Dieser Kosselschen Anschauung über den Emissionsmechanismus steht die Vorstellung gegenüber, daß ein Elektron als überzählig in die äußere Elektronenhülle eindringt. Auch hier findet der Elektronensprung von Ring zu Ring statt. Jedoch ist hier die Summe der Elektronenzahlen an den Ringen, wo der Übergang stattfindet, gleich der normalen Besetzungszahl, während sie bei Kossel um eine Einheit geringer ist. Smekal gibt hierfür die folgende Darstellung. p_1, p_2, p_3 bedeuten die normale Besetzungszahl der Ringe. Die erste Zeile ist der Anfangs-, die zweite der Endzustand des Atoms:

$$K\begin{vmatrix} p_1-1 & p_2+1 & p_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix} \quad L\begin{vmatrix} p_1 & p_2-1 & p_3+1 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix} \quad K\begin{vmatrix} p_1-1 & p_2 & p_3+1 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix}.$$

Nach Kossel ist der Vorgang folgender:

$$K\begin{vmatrix} p_1-1 & p_2 & p_3 \\ p_1 & p_2-1 & p_3 \end{vmatrix} \quad L\begin{vmatrix} p_1 & p_2-1 & p_3 \\ p_1 & p_2 & p_3-1 \end{vmatrix} \quad K\begin{vmatrix} p_1-1 & p_2 & p_3 \\ p_1 & p_2 & p_3-1 \end{vmatrix}.$$

Die vorliegenden Ergebnisse scheinen die letztere Kosselsche Vorstellung des Emissionsmechanismus zu bestätigen. Die Anregungsspannung der L-Serie des Wolframs ist 12,1 Kilovolt. Bei ungefähr 70 Kilovolt setzt die Strahlung der K-Serie ein. Es muß also nach Smekal beim Einsetzen der K-Strahlung ein stärkerer Anstieg der Linienintensität erfolgen, was, wie schon oben erwähnt, bei den vorliegenden Intensitäts-Spannungskurven zutrifft. Die Änderung des Anstiegs der Linienintensität kann man auch aus den Fig. 11 und 12 erkennen. Man kann annehmen, daß die Intensität bis annähernd 40 Kilovolt (eff.) mit dem Quadrat der Spannung ansteigt. Diese Annahme ist durch die Ergebnisse der Messungen an Kupfer und Molybdän, deren Intensität bis zum 4,5fachen Betrag der Anregungsspannung mit dem Quadrat von V ansteigt, berechtigt. Bei Wolfram wären dies rund 40 Kilovolt (eff.). Bei den Fig. 11 und 12 kann die gestrichelte Linie als Tangente der Intensitätskurve in dem Punkte für 40 Kilovolt (eff.) die Fortsetzung

dieses quadratischen Anstieges bedeuten. Man erkennt deutlich das mit dem Quadrat der angelegten Spannung schwächer werdende Anwachsen der Intensität bis etwa 55 Kilovolt (eff.). Von dieser Stelle ab ist die Intensitätskurve fast wieder eine gerade Linie, wächst also wieder mit dem Quadrat der Spannung an als Folge der angeregten *K*-Serie.

Aus den Resultaten dieser Arbeit ergibt sich der Verlauf der Intensität von Röntgenlinien wie folgt: Von einem Punkte ab, nicht zu nahe der Anregungsspannung, steigt die Linienintensität kontinuierlich mit dem Quadrat der angelegten Spannung an bis etwa zum 4,5 fachen Betrag der jeweiligen Anregungsspannung. Von diesem Punkte ab tritt ein Abweichen von diesem Anstieg auf, und zwar wird das Anwachsen der Intensität schwächer. Es ist möglich, daß sich die Intensitätskurven bei sehr hohen Spannungen, die aber schwer zu erreichen sein werden, einem Maximum nähern. Bei langwelligeren Serien steigt die Intensität, wenn die Anregungsspannung der *K*-Serie erreicht ist, wieder stärker an.

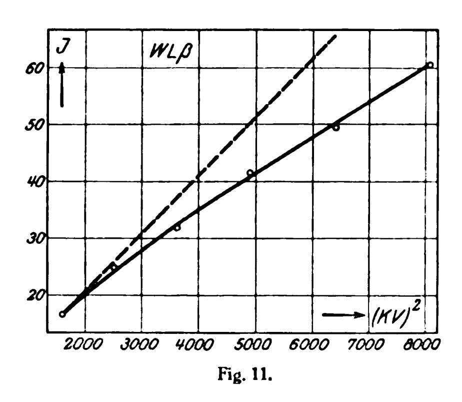


Fig. 11.

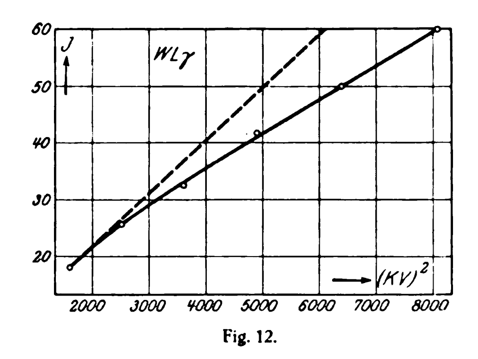


Fig. 12.

Mit einem Teile dieser Ergebnisse, nämlich den Messungen an Kupfer, stimmt die schon erwähnte Beobachtung Unnewehrs gut überein. Unnewehr befaßt sich ebenfalls mit der Energieemission der charakteristischen Strahlung. Neben anderen Beziehungen, so besonders dem Verhältnis $I_{K_\alpha} : I_{K_\beta}$, der Abhängigkeit der Emissionsenergie von der Atomzahl, prüft Unnewehr die Abhängigkeit der Intensität von der Spannung bis zu 45 Kilovolt an Cu, Br, Ag und Rh. Für Ag und Rh findet auch er Bestätigung der Wootenschen Messungen und der Davisschen Theorie. Für die Elemente mit geringerem Atomgewicht, Cu und Cr, zeigt sich zunächst lineares Anwachsen mit dem Quadrat der Spannung

und nach einem gewissen Überschreiten der Anregungsspannung Abweichen von diesem quadratischen Anstieg. Die Messung an Cu zeigt große Ähnlichkeit mit der vorliegenden Messung. Es tritt die Abweichung fast an der gleichen Stelle und in gleichem Maße auf. Unnewehr wendet ebenfalls die Ionisationsmethode an.

Die vorliegende Arbeit wurde im Röntgenforschungsinstitut der Universität Bonn ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. L. Grebe für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für das ständig fördernde Interesse an derselben meinen Dank aussprechen.

Über die Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen.

Von **Chr. Roos** in Bonn.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1926.)

Schwefel, Paraffin, Hartgummi und Bernstein werden auf ihre Leitfähigkeitsänderung bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen untersucht. Während beim Schwefel die Bestrahlungsleitfähigkeit keine Anzeichen eines Sättigungswertes zeigt, liefern Paraffin, Hartgummi und Bernstein typische Sättigungsstromkurven. Weiter wird die Bestrahlungsleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Härte der verwendeten Röntgenstrahlung untersucht und mit der Leitfähigkeit der Luft verglichen. Die Wellenlängenabhängigkeit der Luftleitfähigkeit ist im allgemeinen eine andere wie bei der Luftionisation. Größenordnungsmäßig ist die Schwefelleitfähigkeit bei dünnen Isolatorschichten wesentlich größer als die der übrigen Substanzen.

Die Tatsache, daß die Leitfähigkeit fester Isolatoren bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erhöht wird, ist schon lange bekannt. Dahingehende Untersuchungen wurden schon bald nach Entdeckung der Röntgenstrahlen angestellt, und zwar zunächst von J. J. Thomson und Mc Clelland[1]). Diese fanden, daß bei Paraffin und Schwefel die Leitfähigkeitszunahme annähernd dem Ohmschen Gesetz gehorcht und proportional der Intensität der auffallenden Strahlung ist. Später zeigte P. Curie[2]), daß sowohl die Radium- als auch die Röntgenstrahlen auf die flüssigen Dielektrika einwirken wie auf Luft, d. h. daß sie diesen eine gewisse Leitfähigkeit erteilten. Bei beiden Strahlenarten ergaben sich Resultate von derselben Größenordnung. Bis zu 450 Volt war der Effekt proportional der angelegten Spannung. H. Becquerel[3]) stellte eine Leitfähigkeitszunahme bei Paraffin unter dem Einfluß von Radiumstrahlen fest. Die Größe der Zunahme war bei Versuchen, die 13 Monate auseinanderlagen, dieselbe. Nach dem Aufhören der Bestrahlung war noch eine gewisse Nachwirkung zu beobachten. Die gleichen Untersuchungen von A. Becker[4]) zeigten wieder Proportionalität mit der angelegten Spannung, wenigstens in dem untersuchten Bereich von 0 bis 128 Volt. Der Effekt erwies sich als unabhängig von der Richtung des Aufladestromes. Glimmer und Hartgummi zeigten dieselben Gesetzmäßigkeiten mit Bezug auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeitszunahme von der Spannung wie Paraffin.

---

1) J. J. Thomson und Mc Clelland, Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 15, 1896.
2) P. Curie, C. R. **134**, 420, 1902.
3) H. Becquerel, C. R. **136**, 1173, 1903.
4) A. Becker, Ann. d. Phys. (4) **12**, 124, 1903.

Außerdem trat aber bei diesen letzteren noch Rückstandsbildung auf. Die Leitfähigkeitszunahme von Paraffin war etwa 50 mal, die von Glimmer sogar über 200 mal geringer als von Luft. Weiterhin hat A. Joffé[1]) bei Quarz eine Zunahme der Leitfähigkeit sowohl unter dem Einfluß der Radium- als auch der Röntgenstrahlen festgestellt. Im zweiten Falle zeigte sich ein größerer Effekt als im ersten, beide Male verschwand er nach einer Unterbrechung der Bestrahlung im Verlaufe von vielen Tagen. Außer noch einigen anderen hat dann vor allem Röntgen[2]) selbst an Kristallen, und besonders bei Steinsalz, die Erhöhung der Leitfähigkeit bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen untersucht. Die Ergebnisse sind in seiner letzten großen Arbeit veröffentlicht. Auch hier war die erzeugte Stromstärke proportional der Spannung und der Intensität der auffallenden Strahlung. Als Nachwirkung der Bestrahlung war immer noch eine Erhöhung der ursprünglichen Leitfähigkeit vorhanden, die aber geringer war als während der Bestrahlung und allmählich mit der Zeit wieder verschwand. Während der Bestrahlung traten Ermüdungserscheinungen auf. Durch Röntgenlicht künstlich blau gefärbtes Steinsalz verhielt sich hinsichtlich seiner gesteigerten Empfindlichkeit gegen weitere Lichtbestrahlung ganz so wie natürlich blau gefärbtes Steinsalz. Diese Eigenschaft der Röntgenstrahlen, Steinsalz für die Beeinflussung durch Licht empfänglich zu machen, kam nicht den sichtbaren und den ultravioletten Strahlen zu, sondern war für die Röntgenstrahlen charakteristisch. Weiterhin sind noch eine Reihe von Untersuchungen bei Selen auf seine Leitfähigkeitserhöhung hin angestellt worden. Auf diese alle einzugehen, würde zu weit führen. Bei Versuchen von L. Grebe[3]) an Schwefel wurde eine erhebliche Zunahme der Leitfähigkeit bei der Bestrahlung festgestellt. Es zeigte sich, daß die entstehende Stromstärke linear mit der angelegten Spannung anwächst. Die gleiche Abhängigkeit bestand auch für die Intensität der auffallenden Strahlung. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeitszunahme von der Härte der Röntgenstrahlen hatte das Ergebnis, daß die Leitfähigkeit sich mit der Härte genau so ändert wie auch die Luftionisation. Aus diesem letzteren Resultat zieht Grebe den Schluß, daß ein innerer lichtelektrischer Effekt die Ursache der Leitfähigkeit ist.

Nicht zu vergessen sind ferner die Untersuchungen über die Leitfähigkeitszunahme bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Hierhin

[1]) A. Joffé, Ann. d. Phys. (4) **20**, 946, 1906.
[2]) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921.
[3]) L. Grebe, ZS. f. Phys. **17**, 295, 1923.

gehören die Versuche, die Goldmann und Kalendyk[1]) an Schwefel angestellt haben. Die Leitfähigkeit stellte sich in der bestrahlten Schwefelschicht schnell ein, blieb konstant bei der Umkehrung der Feldrichtung und verschwand augenblicklich im Dunkeln. Der Effekt war in der feuchten Luft einige Male stärker als in der trockenen Luft; auch war er abhängig von der Temperatur. Vor allem aber kommen hier die Arbeiten von Gudden und Pohl[2]) in Betracht. Diese letzteren beschäftigen sich seit Jahren sehr eingehend mit dem lichtelektrischen Effekt bei verschiedenen Kristallen. Sie haben namentlich in ihren letzten Arbeiten gezeigt, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit als innerer lichtelektrischer Effekt zu deuten ist. Es gelang ihnen, bei „reinen Kristallen" den lichtelektrischen Strom in zwei verschiedene Bestandteile zu zerlegen, einen primären Strom J_p und einen sekundären Strom J_s. Der Strom J_p setzt momentan ein, ist der auffallenden Lichtenergie proportional und kann bei Steigerung des elektrischen Feldes gesättigt werden. Bei dem sekundären Strom dagegen fanden sie weit verwickeltere Verhältnisse. Er bildet sich mit der Zeit langsam aus, befolgt keine einfachen Gesetze und ist wahrscheinlich elektrolytischer Natur. Wesentlich andere Erscheinungen fanden sie bei „unreinen Kristallen". Hier können die verschiedensten Abweichungen auftreten. Der lichtelektrische Strom läßt sich nicht in einen primären und einen sekundären Bestandteil zerlegen. Er nimmt zeitlich ab, wächst langsamer als die auffallende Lichtenergie und läßt sich bei wachsender Spannung gar nicht oder nur sehr schwer sättigen. Diese Abweichungen erklären sie alle durch die einzige Annahme, daß die den Kristall verunreinigenden Fremdatome die Weiterleitung der abgespaltenen Träger verhindern.

Während so die Erklärung der lichtelektrischen Erscheinungen bei Kristallen unter dem Einfluß von ultravioletten Strahlen durch die Arbeiten von Gudden und Pohl eine weitgehende Förderung erfahren hat, sind diese Erscheinungen bei sonstigen festen Isolatoren unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen noch sehr wenig untersucht worden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen an Schwefel, Paraffin, Hartgummi und Bernstein zu untersuchen.

---

[1]) Goldmann und Kalendyk, Ann. d. Phys. (4) **36**, 589, 1911.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **1**, 365, 1920; **2**, 181, 361, 1920; **3**, 123, 1920; **4**, 206, 1921; **5**, 176, 387, 1921; **6**, 248, 1921; **7**, 65, 1921; **16**, 170, 1923; **17**, 331, 1923; **21**, 1, 1924; Phys. ZS. **22**, 529, 1921; **23**, 417, 1922.

Zu diesem Zwecke wurden die Isolatoren bei verschiedener Strahlenhärte bestrahlt. Die Leitfähigkeitszunahme wurde zunächst untersucht in ihrer Abhängigkeit von der angelegten Spannung und von der Intensität der auffallenden Strahlen, dann wurde aber auch danach gefragt, wie sich die Leitfähigkeit bei verschiedener Strahlenhärte zur Luftionisation verhält.

Die Isolatoren waren in Kammern aus 0,5 mm dickem Aluminiumblech eingepackt. Im Innern hatten sie in der Mitte zwei ebenso dicke und 4 $\times$ 4 cm große Aluminiumelektroden, die sowohl untereinander als auch von der vorderen und hinteren Wand einen Abstand von 5 mm hatten. Von den Seitenwänden hatten sie einen Abstand von 10 mm. Von diesen Elektroden aus ging je ein 2 mm dicker Al-Draht nach außen, wo er noch auf eine Strecke von 7 cm hin mit je einem 0,5 mm dicken und 15 mm weiten Al-Rohr umgeben war. Das Ganze wurde dann mit Schwefel bzw. Paraffin ausgegossen.

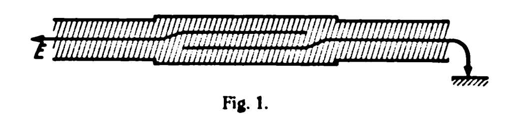


Fig. 1.

Bei den Isolatoren, die sich nicht schmelzen ließen, bei Hartgummi und Bernstein, wurden die einzelnen Teile zunächst gefeilt und dann passend aufeinandergeschliffen. Außerdem würde hierbei statt der Elektroden aus 0,5 mm Al-Blech Al-Folie von nur ungefähr 1,25 . 10^{-2} mm Dicke verwendet.

Senkrecht zur Fläche dieser Kammern und damit auch senkrecht zu den Elektroden fielen die Röntgenstrahlen auf. Als Strahlenquelle diente eine Lilienfeldröhre mit Wolframantikathode, die mit einer Radio-Silex-Apparatur der Firma Koch & Sterzel in Dresden betrieben wurde. Die Röhrenbelastung variierte zwischen 50 und 80 Kilovolt, während die Stärke des Röhrenstromes stets 6 Milliampere betrug. Voraussetzung für eine genaue Auswertung der Resultate ist einigermaßen homogene Strahlung bei den verschiedenen Härten. Um diese zu erhalten, wurde das Strahlgemisch mit Kupferfolie gefiltert. Die jeweilige Dicke des Filters wurde so bestimmt, daß die mit einer Luftionisationskammer für den Ionenstrom gemessenen Werte bei aufeinanderfolgendem Hinzufügen von stets gleichen Zusatzfiltern ebenfalls um einen bis auf 0,5 Proz. stets gleichen Betrag abnahmen.

Die Untersuchung der verschiedenen Isolatoren gestaltete sich nun folgendermaßen. Die Röntgenstrahlen durchsetzten zunächst die Homogenitätsfilter, traten aus einem in einer 4 mm dicken Bleiwand befindlichen 10 $\times$ 10 cm großen Fenster aus und gingen durch einen ebenso

weiten und 13,5 cm langen Bleikasten von derselben Wandstärke. Das Fenster konnte durch eine bleierne Falltür beliebig geöffnet und geschlossen werden. Am Ende des Bleikastens befand sich eine Bleiblende mit einer 4 × 4 cm großen Öffnung, vor der dann die Kammern so angebracht waren, daß sich dieser Öffnung die ebenso großen Elektroden der Kammer genau gegenüber befanden. Die Elektrode, die von der Strahlung zunächst durchsetzt wurde, stand durch einen 15 cm langen und 2 mm dicken Al-Draht und weiterhin bis auf eine Entfernung von insgesamt etwa 70 cm durch einen 1,2 mm dicken Eisendraht mit dem Faden eines Wulfschen Einfadenelektrometers in Verbindung. Die Entfernung des Elektrometers von der Kammer war so groß gewählt, um möglichst weit mit dem Meßinstrument von dem Bereich der Streustrahlung entfernt zu sein. Zum Schutze gegen Strahlung sowie auch gegen elektrostatische Einwirkungen stand das Elektrometer außerdem noch in einem geerdeten Bleikasten von 4 mm Wandstärke, aus dem nur das Mikroskop herausragte. Die Zuleitung der Elektrode zum Elektrometer war ebenfalls mit einem 2,5 mm dicken und 50 mm weiten geerdeten Bleirohr umgeben. Die zweite Elektrode der Kammer und das Gehäuse selbst waren zur Erde abgeleitet, desgleichen das Gehäuse und die beiden Schneiden des Elektrometers. Die Skale des Elektrometers wurde durch eine 4-Volt-Glühbirne erleuchtet. Das System Elektrometer—Kammerelektrode wurde mit einem Außenleiter des städtischen Dreileiterstromnetzes bis auf durchschnittlich 225 Volt aufgeladen. Der Selbstabfall des Elektrometers betrug, während die Apparatur in Betrieb war, nur einen Skalenstrich in mehr als 500 Sekunden. Die Kapazität des Elektrometers in Verbindung mit der jeweils zu untersuchenden Kammer wurde durch Vergleich mit einem in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Kondensator nach Gerdien[1]) bestimmt. Die Messung ging nun so vor sich, daß die Kammer bestrahlt und zu gleicher Zeit die Ablaufszeit des Elektrometers innerhalb bestimmter Skalenbereiche bestimmt wurde. Aus der Eichkurve ergab sich der zugehörige Spannungsabfall.

Nach jeder Messung wurde die Intensität der auffallenden Strahlung iontometrisch bestimmt. Dies geschah mit einer auf einem Grebeschen[2]) Elektrometer aufsitzenden Luftionisationskammer. Sie wurde an Stelle der Isolatorenkammer hinter dem Bleikasten aufgestellt; zugleich wurde die Blende gegen eine solche mit einer kreisrunden Öffnung von 6 mm

---

[1]) H. Gerdien, Phys. ZS. 5, 294, 1904.
[2]) L. Grebe, ZS. f. Phys. 3, 329, 1920.

Durchmesser ausgewechselt. Die Kammer bestand aus einem Holzkasten von 4 mm Wandstärke und hatte einen Inhalt von 16,0 . 7,5 . 10,3 cm^3. Außen war sie zum Schutz gegen elektrostatische Einwirkungen mit dünnem Kupferblech umgeben. Die Innenflächen der Kammer waren zur möglichsten Verminderung von Wandstrahlung mit einer ungefähr 1 mm dicken Paraffinschicht bestrichen, die dann wieder durch Bestreichen mit Graphit leitend gemacht wurde. An den beiden Kopfenden befand sich je ein Paraffinfenster, durch das die Strahlen ein- und austraten. Als Elektrode diente ein Al-Draht von 2 mm Dicke, der in Längsrichtung innerhalb der Kammer so angebracht war, daß er sich außerhalb des Strahlenganges befand. Durch eine bleiumgebene Schwefelisolation ging der Draht nach außen zu dem Elektrometer. Der Faden des Elektrometers und die Kammerelektrode wurden ebenfalls mit einem Außenleiter des städtischen Stromnetzes aufgeladen, während das Gehäuse des Elektrometers, die Graphitschicht sowie die Kupferbelegung der Kammer geerdet waren. Diese Kammer erfüllte alle Bedingungen, die Holthusen[1]) als notwendig für eine zuverlässige Bestimmung der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlen an eine Ionisationskammer stellt. Die Ausmaße waren groß genug, so daß die von den Röntgenstrahlen primär ausgelösten Elektronen in ihrer überwiegenden Mehrheit die Wände der Kammer nicht erreichen konnten. Die Elektrode der Kammer war, wie oben erwähnt, ebenfalls außerhalb des Strahlenganges, so daß also nur die aus der Luft befreiten Elektronen für die Messung in Betracht kamen. Dann muß aber auch bei der angelegten Spannung Sättigungsstrom vorhanden sein, d. h. die Spannung muß hoch genug sein, damit alle durch die Strahlung erzeugten Ionen die Wände der Kammer erreichen können, ehe sie sich wieder vereinigen, so daß sie somit für die Messung nicht verloren gehen. Auch diese Forderung war erfüllt, wie durch besondere Messungen bei niedrigeren Spannungen festgestellt wurde. Bei sämtlichen Messungen mit der Ionisationskammer stand der Elektrometerfaden bei einer Spannung von im Mittel 225 Volt auf Skalenstrich 58 und blieb bei dieser Stellung ungefähr eine Viertelstunde lang stehen. Es wurde stets die Ablaufszeit für einen Elektrometerabfall vom 50. bis 40. Skalenstrich bestimmt, d. i. für einen Spannungsabfall von 196 — 172 = 24 Volt.

Als erster Isolator wurde nochmals Schwefel untersucht. Eine Dunkelleitfähigkeit war nicht festzustellen trotz des geringen Selbst-

---

[1]) Holthusen, Fortschr. a. d. Gebiet der Röntgenstrahlen, **26**, 211, 1919/20. Holthusen und Becker, Ann. d. Phys. (4) **64**, 625, 1921.



abfalls des Elektrometers. Sie war also sicherlich kleiner als 10^{-16} Ohm^{-1} cm^{-1}. Wurde die Schwefelkammer bestrahlt, so stellte sich die Leitfähigkeit momentan ein und nahm bei kurzen Belichtungszeiten einen stets reproduzierbaren Wert an. Mit Beendigung der Bestrahlung war auch sofort der Effekt zu Ende. Dieses letztere war aber auch nur der Fall nach kurzer Belichtungszeit, d. h. nach einer Bestrahlung von etwa 2 Min. War der Schwefel länger bestrahlt worden, so nahm zwar auch mit dem Aufhören der Bestrahlung die Leitfähigkeit erheblich ab, aber die Isolation hatte sich verschlechtert, die Dunkelleitfähigkeit war größer geworden. Man mußte dann je nach der Dauer der voraufgegangenen Bestrahlung eine Viertelstunde bis mehrere Stunden lang warten, bis der ursprüngliche Wert der Dunkelleitfähigkeit sich wieder eingestellt hatte. Eine weitere Folge einer zu langen Bestrahlung waren die sogenannten Ermüdungserscheinungen, die mitunter so stark waren, daß bei einer Feldstärke von etwa 120 Volt und einem Plattenabstand von 5 mm kaum noch eine Leitfähigkeitserhöhung bei der Bestrahlung festgestellt werden konnte. Aus diesen Gründen beziehen sich die Untersuchungen nur auf die Anfangswerte des Stromes. Für diese zeigte es sich, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Grebe[1]), daß der Strom mit der Spannung ungefähr linear anwächst. Es sind also noch keine Anzeichen für Sättigungsstrom vorhanden. Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung zeigen Tabelle 1 und Fig. 2.

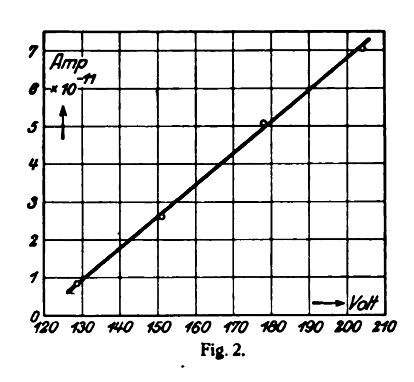


Fig. 2.

Die Angaben beziehen sich auf einen Röhrenabstand von 54,6 cm bei 80 Kilovolt und 6 Milliampere Belastung und Filterung mit 0,324 mm Kupfer. Unter Röhrenabstand ist verstanden die Entfernung des Fokus der Röhre von der ersten Elektrode der Kammer.

Es wurde sodann die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Intensität der auffallenden Strahlen untersucht. Die verschiedenen Intensitäten erhielt man, indem der Abstand zwischen Kammer und Fokus der Röhre geändert wurde. Da der Brennfleck auf der Antikathode punktförmig angenommen werden kann, so darf zur Berechnung der

[1]) L. Grebe, ZS. f. Phys. **17**, 295, 1923.

Intensität das Quadratgesetz angewendet werden. Daß dies erlaubt war, zeigten jeweils hinterher angestellte iontometrische Messungen. Es wurde die Intensität bei der größten Entfernung gleich 1 gesetzt und die jeweilige Intensität in einer anderen Entfernung hierauf bezogen. Man fand so, daß die Leitfähigkeit auch der Intensität der auffallenden Strahlung proportional ist. Die Ergebnisse zeigen Tabelle 2 und Fig. 3.

Sie beziehen sich ebenfalls wieder auf 80 Kilovolt, 6 Milliampere und Filterung mit 0,324 mm Kupfer.

Von Interesse ist weiter die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Härte der verwendeten Röntgenstrahlen. Um diese Abhängigkeit näher zu untersuchen, wurde die Röntgenröhre mit verschiedenen Spannungen betrieben. Außer der oben beschriebenen Schwefelkammer wurde noch eine zweite bestrahlt, bei der der Abstand der Elektroden gegeneinander und von den Wänden 1 cm betrug, also doppelt so groß war, während die sonstigen Ausmaße dieselben blieben. Der Röhrenabstand betrug infolgedessen in diesem Falle 55,2 cm. Hinterher wurde dann wiederum die Intensität der Röntgenstrahlung iontometrisch bestimmt. Hierbei betrug der Abstand Fokus der Röhre—Mitte der Luftionisationskammer 62 cm. Während der Bestrahlung der Schwefelkammern wurde an dem Wulfschen Elektrometer die Ablaufszeit über einen Spannungsabfall von Skalenteil 40 — 35, d. i. von 220 — 189 Volt = 31 Volt bestimmt. Die Resultate finden sich in Tabelle 3. Zu den ebenfalls in der Tabelle enthaltenen relativen

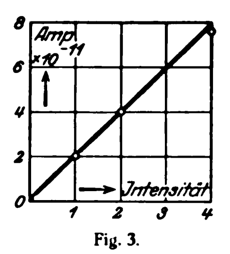


Fig. 3.

Werten für die Erhöhung der Leitfähigkeit gelangt man auf folgendem Wege. Aus dem Spannungsabfall, der Kapazität des Systems Elektrometer—Kammer und der zugehörigen Ablaufszeit läßt sich die Stärke des in der Schwefelkammer erzeugten Stromes berechnen. Dieser so erhaltene Wert für die Stromstärke bezieht sich auf eine mittlere Spannung von $\frac{220 + 189}{2} = 204{,}5$ Volt, und es ist $i = \frac{204{,}5}{w}$, wenn wir die Widerstandsgröße w so einführen, als ob das Ohmsche Gesetz Gültigkeit hätte. Dividiere ich durch diesen Betrag, so erhalte ich $i_1 = l/w$. Andererseits ist der Widerstand eines Leiters $w = w_S \cdot l/q$, wo w der spezifische Widerstand, l seine Länge und q sein Querschnitt ist. Somit

$$w_S = \frac{w \cdot q}{l}.$$

Für die Leitfähigkeit als den reziproken Wert des Widerstandes erhalte ich dann, wenn ich $l/w = i_1$ einsetze:

$$\sigma = \frac{1}{w_S} = \frac{1}{w} \cdot \frac{l}{q} = i_1 \cdot \frac{l}{q}.$$

Berechnet man bei den verschiedenen Spannungen die Leitfähigkeit unter der Annahme gleicher auffallender Intensität, so erhält man die letzte Kolumne in Tabelle 3, die in diesem Falle unter der speziellen Annahme berechnet ist, daß die die Intensität bestimmenden Ablaufszeiten bei allen Strahlenhärten 28 Sekunden betragen. Man ersieht hieraus, daß die Leitfähigkeit für diese Strahlungen der Größenordnung nach 10000-mal größer ist als die Dunkelleitfähigkeit. Die bei beiden Schwefelkammern berechneten Werte für die Leitfähigkeit stimmen gut überein.

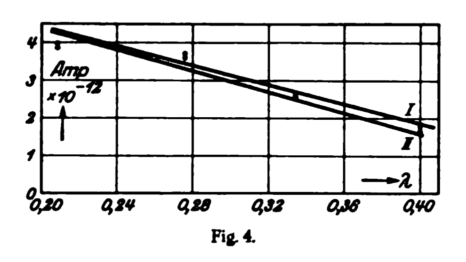


Fig. 4.

Dies veranschaulicht Fig. 4, die zugleich zeigt, daß die Leitfähigkeit nach kürzeren Wellenlängen hin linear ansteigt, wenn gleiche Luftionisation zugrunde gelegt wird.

Für eine einwandfreie Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Schwefelionisation und Luftionisation ist die Bezugnahme der Ionisation auf gleiche absorbierte Strahlenmengen in Luft und in Schwefel Voraussetzung. Es wurde deshalb in diesem Falle für spezielle Annahme, daß die gesamte auffallende Energie sowohl im Schwefel als auch in der Luft absorbiert sei, das Verhältnis des pro Kubikzentimeter Schwefel erzeugten Stromes zu der pro Kubikzentimeter Luft erzeugten Ionisation berechnet. Die Ausführung dieser Aufgabe verlangt die genaue Kenntnis der Absorptionskoeffizienten des Schwefels sowie der übrigen untersuchten Dielektrika und der Luft. Darin sind nun zwei nicht geringe Schwierigkeiten für die Berechnung begründet. Zunächst mußten die Absorptionskoeffizienten für die einzelnen Isolatoren bei den verschiedenen Strahlungen durch iontometrische Abschwächungsmessungen experimentell bestimmt werden. Hierbei wurde das absorbierende Material in Plattenform zwischen zwei Blenden mit kreisrundem Ausschnitt von 6 mm Durchmesser gebracht, von denen die eine, wie schon oben erwähnt, am Ende des Bleikastens sich befand und die andere bei dieser Messung noch vor der Ionisationskammer hing, so daß die Öffnungen der beiden Blenden sich genau einander gegenüber befanden. Aus J_0 und J, der Intensität der Strahlung vor und nach dem

Tabelle 1.

Volt	128,5	151	178	204
Ampere 10^{-11}	0,84	2,62	5,04	7,05

Tabelle 2.

Intensität	1	2,01	4
Ampere . 10^{-11}	2,05	4,04	7,58

Tabelle 3.

Röhrenspannung in kV eff.	Mittlere Wellenlänge in Å.E.	Dicke des Cu-Filters in cm	t für Luftkammer	t für Kammer I (C = 42 cm)	t für Kammer II (C=37,5 cm)	Stromstärke i_S . 10^{-11} für Kammer I	Stromstärke i_S . 10^{-11} für Kammer II	Leitfähigkeit σ . 10^{-12} für Kammer I	Leitfähigkeit σ . 10^{-12} für Kammer II	Leitfähigkeit (umgerech.) σ . 10^{-12} für Kammer I	Leitfähigkeit (umgerech.) σ . 10^{-12} für Kammer II
50	0,401	0,0075	28	38	74	3,807	1,745	1,745	1,600	1,745	1,600
60	0,334	0,015	33	30	56	4,823	2,307	2,211	2,115	2,60	2,50
70	0,276	0,025	33	21,2	38,5	6,88	3,355	3,158	3,076	3,722	3,625
80	0,209	0,0325	28	17	30,5	8,51	4,235	3,901	3,883	3,901	3,883

Tabelle 4.

Mittlere Wellenlänge in Å.E.	S/ϱ (Compton)	Schwefel μ	Schwefel S ($\varrho = 2$)	Schwefel $\bar{\mu}$	Hartgummi μ	Hartgummi S ($\varrho = 1{,}17$)	Hartgummi $\bar{\mu}$	Paraffin μ	Paraffin S ($\varrho = 0{,}9$)	Paraffin $\bar{\mu}$	Bernstein μ	Bernstein S ($\varrho = 1{,}02$)	Bernstein $\bar{\mu}$
0,401	0,18	2,4	0,36	2,04	0,831	0,210	0,621	0,241	0,162	0,079	0,255	0,183	0,071
0,334	0,175	1,704	0,35	1,354	0,590	0,204	0,385	0,208	0,157	0,050	0,223	0,177	0,045
0,276	0,17	1,356	0,34	1,016	0,415	0,198	0,217	0,181	0,153	0,028	0,196	0,173	0,023
0,209	0,16	0,81	0,32	0,49	0,271	0,163	0,108	0,157	0,144	0,013			

Tabelle 5.

Mittlere Wellenlänge in Å.E.	S/ϱ (Compton)	Aus der Wasserabsorption berechnet μ/ϱ	Aus der Wasserabsorption berechnet $\bar{\mu}/\varrho$	Aus der Wasserabsorption berechnet $\bar{\mu}$ (ϱ = 0,001213)	Aus d. λ^3-Gesetz berechnet $\bar{\mu}/\varrho$	Aus d. λ^3-Gesetz berechnet $\bar{\mu}$
0,401	0,18	0,350	0,170	2,062 . 10−4	0,165	2,01 . 10−4
0,334	0,175	0,284	0,109	1,322	0,098	1,189
0,276	0,17	0,242	0,072	0,873	0,055	0,667
0,209	0,16	0,203	0,043	0,521	0,023	0,279

Durchgang durch die absorbierende Schicht, sowie der Dicke der Schicht d wurde nach der Gleichung

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu d}$$

der Gesamtabsorptionskoeffizient für die einzelnen Strahlungen bestimmt. So gelang es nach einer Reihe von Einzelmessungen, bei Schwefel und und Hartgummi den Absorptionskoeffizienten bis auf 2 Proz. genau, bei den übrigen Isolatoren aber wegen ihrer teilweise sehr geringen Absorption nur bis auf 2 bis 4 Proz. genau zu bestimmen. Eine größere Genauigkeit ist auch wegen der Inkonstanz der Röhre nicht möglich. Damit ist aber erst der Gesamtschwächungskoeffizient bekannt, während für die Berechnungen die Kenntnis der wahren Absorptionskoeffizienten erforderlich ist. Diesen erhält man nun, indem man von dem Gesamtabsorptionskoeffizienten den nach der Comptonschen[1]) Theorie der Streuung berechneten Streukoeffizienten abzieht (Tabelle 4).

Die zweite Schwierigkeit liegt in der Unsicherheit der Absorptionskoeffizienten für Luft. Für den hier in Betracht kommenden Wellenlängenbereich liegen keine direkten Messungen vor. Es gibt nun zwei Möglichkeiten, diese Größen zu bestimmen. Richtmeyer[2]) und Hewlett[3]) haben für Wasser die Gesamtabsorptionskoeffizienten bestimmt. Diese liefern nach Abzug der wie oben berechneten Streukoeffizienten für die wahren Absorptionskoeffizienten der Luft Werte, die im langwelligen Gebiet sehr gut mit den für Luft gefundenen übereinstimmen. Eine zweite Möglichkeit wäre die, man berechnet aus der Absorption der Komponenten der Luft den Gesamtabsorptionskoeffizienten. So ist z. B. Küstner[4]) verfahren. Man macht hierbei die Annahme, daß wie im langwelligen, so auch im kurzwelligen Gebiet der Streukoeffizient stets konstant und der wahre Absorptionskoeffizient proportional der 3. Potenz der Wellenlänge ist. Daß diese Annahme jedoch für die kurzen Wellen Bedenken hat, ist schon verschiedentlich auseinandergesetzt worden, z. B. bei Kriegesmann[5]). Berechnet man nun nach beiden Methoden die wahren Absorptionskoeffizienten für Luft, so erhält man im langwelligen Gebiet ziemlich die gleichen Werte, während sie im kurzwelligen Gebiet sehr voneinander abweichen (Tabelle 5). Die Unsicherheit der Werte macht

---

1) Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

2) Richtmeyer, Phys. Rev. **18**, 13, 1921, entnommen aus Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, Berlin 1923.

3) Hewlett, ebenda, entnommen aus Roth-Scheel.

4) H. Küstner, Strahlentherapie **17**, 1, 1924; ZS. f. Phys. **27**, 124, 1924.

5) L. Kriegesmann, ZS. f. Phys. **32**, 542, 1925.

sich bei den folgenden Berechnungen deutlich bemerkbar, da sie nach den beiden Methoden der Berechnung recht verschiedene Resultate liefern. Unter der Annahme, daß die gesamte auf 1 qcm auffallende Energie in 1 ccm Schwefel vollständig absorbiert ist, ergibt sich für die Größe des dadurch pro Kubikzentimeter erzeugten Stromes

$$J_S = \frac{C \cdot (V_2 - V_1)}{v \cdot t \cdot 9 \cdot 10^{11} \cdot \frac{\bar{\mu}}{\mu}(1 - e^{-\mu})} = \frac{i_S/v}{\frac{\bar{\mu}}{\mu}(1 - e^{-\mu})},$$

wo bedeuten

C die Kapazität des Systems Elektrometer-Kammer I = 42 cm,

$V_2 - V_1$ in Volt den Spannungsabfall in der Kammer unter dem Einfluß der Bestrahlung,

v das durchstrahlte Volumen der Kammer = 16,32 ccm,

t in Sekunden die Ablaufszeit des Elektrometers,

$\bar{\mu}$ den wahren Absorptionskoeffizienten des Schwefels,

μ den Gesamtabsorptionskoeffizienten des Schwefels,

i_S die Stärke des in Wirklichkeit erzeugten Stromes (berechnet aus den Angaben für Kammer I in Tabelle 3).

Dieselben Überlegungen stelle ich an zur Bestimmung der bei derselben Strahlung und bei vollständiger Absorption pro Kubikzentimeter Luft erzeugten Ionisation. Doch ist hier noch einiges weitere zu berücksichtigen. Zunächst sind die Ionisationsmessungen, wie bereits erwähnt, bei einem größeren Fokusabstand — bei 62 cm statt bei 54,6 cm — ausgeführt worden als die Messungen zur Bestimmung der Stromstärke i_S beim Schwefel. Die in Tabelle 3 enthaltenen Ablaufszeiten für die Luftionisationskammer sind also zunächst nach dem Quadratgesetz auf diese Entfernung umzurechnen. Sie seien t_1. Dann ist aber auch noch von dieser iontometrisch gemessenen Intensität der in der 0,05 cm dicken Al-Wand und in der ebenso dicken ersten Al-Elektrode absorbierte Anteil abzuziehen. Hierbei ist folgendes zu bedenken. Die Strahlung durchsetzt zunächst die erste Al-Wand, geht dann durch eine 0,5 cm dicke Isolatorschicht, durchsetzt sodann die erste Al-Elektrode und geht zuletzt noch einmal durch eine 0,5 cm dicke Isolatorschicht. Um die für die ganze absorbierende Schicht — also für 1 cm — wirklich in Betracht kommende auffallende Intensität pro Quadratzentimeter zu erhalten, muß man somit, um die Rechnung nicht allzu kompliziert werden zu lassen, setzen

$$t_m = \frac{t_1^{0,05} + t_1^{0,1}}{2},$$

wobei $t_1^{0,05}$ und $t_1^{0,1}$ die Ablaufszeiten sind, die sich für die Intensität ergeben würden nach dem Durchgang durch die 0,05 cm dicke Al-Wand bzw. durch diese und die 0,05 cm dicke Al-Elektrode. Man erhält so in dem Wert t_m die „theoretische“ Ablaufszeit, die für die weitere Berechnung der pro Kubikzentimeter Luft erzeugten Ionisation in Betracht kommt. Für diese hat man dann unter der Annahme vollständiger Absorption die Gleichung

$$J_L = \frac{C.(V_2 - V_1)}{v.t.9.10^{11}.\frac{\bar{\mu}_1}{\mu_1}(1 - e^{-\mu_1})} = \frac{i_L}{\frac{\bar{\mu}_1}{\mu_1}(1 - [1 - \mu_1 + \mu_1^2 - \cdots])} = \frac{i_L}{\bar{\mu}_1}$$

wenn bedeuten

C die Kapazität des Systems Elektrometer—Ionisationskammer,

$V_2 - V_1$ in Volt den Spannungsabfall der Kammer unter dem Einfluß der Bestrahlung,

v das durchstrahlte Luftvolumen der Kammer $= 5,97$ ccm,

t in Sekunden die „theoretische“ Ablaufszeit des Elektrometers,

$\bar{\mu}_1$ den wahren Absorptionskoeffizienten der Luft,

μ_1 den Gesamtabsorptionskoeffizienten der Luft,

i_L die in Wirklichkeit pro Kubikzentimeter Luft gemessene Ionisation.

Bilde ich nun für die verschiedenen Röhrenspannungen das Verhältnis

$$\frac{J_S}{J_L} = \frac{i_S/v \cdot \bar{\mu}_1}{i_L \cdot \frac{\bar{\mu}}{\mu}(1 - e^{-\mu})},$$

so erhalte ich die Werte der Tabelle 6. Die graphische Darstellung zeigt Fig. 5. Man sieht, daß dieses Verhältnis für alle Strahlenhärten ungefähr konstant ist, d. h. daß die Leitfähigkeit sich mit der Härte fast ebenso ändert wie die Luftionisation, wenn man die aus den Richtmeyerschen Wasserwerten errechneten Absorptionskoeffizienten für Luft zugrunde legt (unter I dargestellt). Ganz andere Resultate erhält man bei Benutzung der Küstnerschen Absorptionskoeffizienten. Dies zeigen ebenfalls Tabelle 6 und Fig. 5, und zwar unter II.

Zuletzt sei noch auf einige weitere bei der Untersuchung des Schwefels gemachten Beobachtungen hingewiesen. Beim Umpolen des Aufladestromes stellten sich zunächst kürzere Ablaufszeiten ein, die sich aber allmählich wieder dem ursprünglichen Wert näherten. Mit steigender Temperatur wurde die Leitfähigkeitszunahme durch Bestrahlung erhöht. Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurde die mit einer Gummimembran wasserdicht umgebene Schwefelkammer in einen ungefähr

14 × 10 × 7 ccm großen Holzkasten von 6 mm Wandstärke eingebaut. In den Holzkasten wurde Wasserdampf eingeleitet. Die Temperatur konnte an einem aus dem Kasten herausragenden Thermometer abgelesen werden. Eine kleine Öffnung im Boden des Kastens gestattete den Abfluß des kondensierten Wassers. Die Dunkelleitfähigkeit nahm infolge der Temperatursteigerung ständig zu, bis sich schließlich wieder ein konstanter Wert einstellte. Im Innern des Holzkastens war nochmals eine Bleiblende so angebracht, daß bei

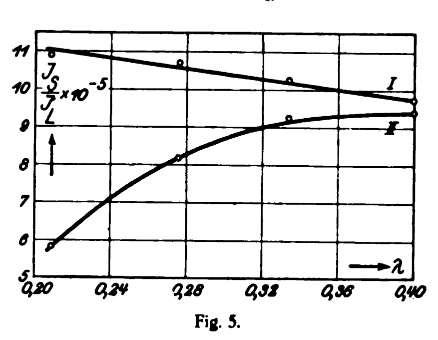


Fig. 5.

einer Bestrahlung der Kammer nur die 4 × 4 cm große Schwefelschicht von der Strahlung getroffen wurde. Es wurde dann die Kammer bestrahlt, wobei sich nach Abzug der Dunkelleitfähigkeit für die durch die Bestrahlung erzeugte Leitfähigkeit eine Ablaufszeit ergab, die ungefähr die Hälfte der Ablaufszeit betrug, die man vorher unter denselben Versuchsbedingungen bei Zimmertemperatur erhalten hatte. Dies besagt, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit bei 100° etwa doppelt so groß ist wie bei 18°. Diese Versuche wurden ausgeführt bei einem Fokusabstand von 60 cm und einer Strahlung, die bei einer Röhrenspannung von 70 Kilovolt und 6 Milliampere Belastung mit 0,025 cm Kupfer gefiltert wurde. Die an den Schwefelkondensator angelegte Spannung betrug 370 Volt. Dieser so gefundene höhere Wert für die Leitfähigkeitszunahme ist lediglich auf den Einfluß der Temperatur zurückzuführen. Es ist nicht etwa dabei der Schwefel aus der rhombischen in die monokline Form übergegangen und dann diesem Übergang der Effekt zuzuschreiben; denn wollte man rhombischen Schwefel durch Erhitzen auf 100° in monoklinen verwandeln, so hätte man dazu einige Tage nötig. Daß der monokline Schwefel sich hinsichtlich seiner Leitfähigkeitszunahme genau so verhält wie der rhombische, wurde positiv dadurch nachgewiesen, daß die Bestrahlung einer frisch gegossenen Kammer, bei der sich der Schwefel zweifellos in der monoklinen Form befand, denselben Wert für die Leitfähigkeitszunahme ergab, wie die einer alten Kammer aus rhombischem Schwefel.

Als weitere Dielektrika wurden nun Paraffin, Hartgummi und Bernstein auf dieselbe Art und Weise untersucht. Wegen der formal gleichen Ergebnisse sollen diese nun im folgenden zusammen behandelt werden.

Tabelle 6.

Mittlere Wellenlänge in Å.-E.	Dicke des Cu-Filters in cm	J_S/J_L für Schwefel I	J_S/J_L für Schwefel II	J_P/J_L für Paraffin I	J_P/J_L für Paraffin II	J_H/J_L für Hartgummi I	J_H/J_L für Hartgummi II	J_B/J_L für Bernstein I	J_B/J_L für Bernstein II
0,401	0,0075	$9{,}713 \cdot 10^{-5}$	$9{,}428 \cdot 10^{-5}$	$10{,}38 \cdot 10^{-5}$	$9{,}85 \cdot 10^{-5}$	$0{,}75 \cdot 10^{-5}$	$0{,}728 \cdot 10^{-5}$	$3{,}46 \cdot 10^{-5}$	$3{,}365 \cdot 10^{-5}$
0,334	0,015	10,25	9,217	15,9	14,28	0,926	0,833	6,77	6,085
0,276	0,025	10,69	8,167	26,02	19,87	1,528	1,167	15,95	12,18
0,209	0,033	10,87	5,815	38,25	20,46	2,302	1,230		

Tabelle 7.

	Schwefel I	Schwefel II	Paraffin I	Paraffin II	Hartgummi I	Hartgummi II	Bernstein I	Bernstein II
Kapazität in cm	42	37,5	32,20	26,70	35,95	29,85	34,85	27,65
Ablaufszeit in Sek. . . .	21,2	38,5	120,30	65,68	321,70	178,20	250,60	141,70

Tabelle 8.

Mittlere Wellenlänge in Å.-E.	Dicke des Cu-Filters in cm	Paraffin Ablaufszeiten I	Paraffin Ablaufszeiten II	Paraffin i_P/v	Hartgummi Ablaufszeiten I	Hartgummi Ablaufszeiten II	Hartgummi i_H/v	Bernstein Ablaufszeiten I	Bernstein Ablaufszeiten II	Bernstein i_B/v
0,401	0,0075	26	96	$2{,}398 \cdot 10^{-13}$	16	138	$1{,}872 \cdot 10^{-13}$	11,8	142	$1{,}754 \cdot 10^{-13}$
0,334	0,015	35	75	3,069	17	105	2,461	15,5	90	2,768
0,276	0,025	36	53	4,343	18,8	74	3,491	15	46	5,416
0,209	0,033	30	37	6,221	14,3	41	6,301			

I: Luftkammer, II: Isolatorkammer.

Eine Dunkelleitfähigkeit war bei allen nicht festzustellen. Sie war also sicherlich kleiner als $10^{-16}\,\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Auch stellten sich durch längere Bestrahlung keine Nachwirkungen ein, wie Ermüdungserscheinungen und Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit. Es wurde nun wieder zunächst gefragt nach der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der angelegten Spannung. Hier ergab sich, daß die Leitfähigkeit sich schon von sehr niedriger Spannung an als von dieser unabhängig erwies, und zwar für Hartgummi von 50 Volt an, für Paraffin und Bernstein von ungefähr 35 Volt an. Von diesen Spannungen an ist somit schon Sättigungsstrom vorhanden (Fig. 6). Ganz einwandfrei zeigten dies auch Versuche, die wie bei Schwefel mit Kammern ausgeführt wurden, bei denen die wirksame Isolatorschicht doppelt so dick, also 2 cm war. Während man bei

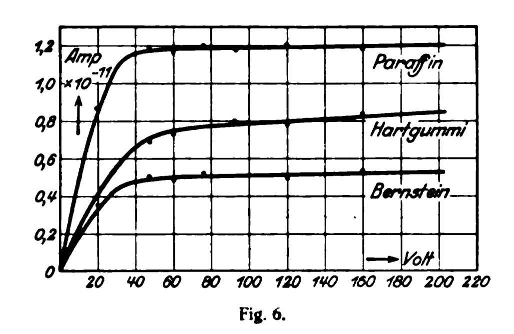


Fig. 6.

Schwefel mit dieser zweiten Kammer fast die doppelte Ablaufszeit bei der Bestrahlung erhielt, wurde bei diesen Isolatoren ungefähr die halbe Ablaufszeit erhalten (Tabelle 7). Die Angaben dieser Tabelle sowie die der Figur beziehen sich auf einen Röhrenabstand von 54,6 bzw. 55,2 cm und auf 6 Milliampere Belastung bei einer Röhrenspannung von 70 Kilovolt und Filterung mit 0,025 cm Kupfer. Die Ablaufszeiten beziehen sich unter Annahme gleicher auffallender Intensität auf einen Spannungsabfall von $204 - 178 = 26$ Volt. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man also nicht mehr von einer Leitfähigkeit reden, sondern man spricht in diesem Falle genau wie bei Luft von pro Kubikzentimeter erzeugter Ionisation. Zugleich ersieht man aus dieser Tabelle, daß als Isolationsmedien, die der Röntgenstrahlung ausgesetzt sind, am besten Paraffin, Hartgummi und Bernstein benutzt werden, während Schwefel weniger dazu geeignet ist, wenn er nicht vor Strahlung geschützt wird. Während außerdem mit abnehmender Schichtdicke beim Schwefel der durch die Bestrahlung verursachte Isolationsfehler sich vergrößert, nimmt er bei den anderen hier

besprochenen Isolatoren ab, sowie die anliegende Spannung die Sättigungsspannung übersteigt. Die Untersuchung der Beziehung der Ionisation zur Intensität der auffallenden Strahlen ergab genau wie bei Schwefel, so auch hier überall eine lineare Abhängigkeit. Die Abhängigkeit der pro Kubikzentimeter erzeugten Ionisation von der Strahlenhärte zeigt Tabelle 8. Hierbei sowie bei den folgenden Untersuchungen wurden stets die Ablaufszeiten für einen Spannungabfall von 10,5 Volt bestimmt, d. i. vom 40. bis 38. Skalenstrich.

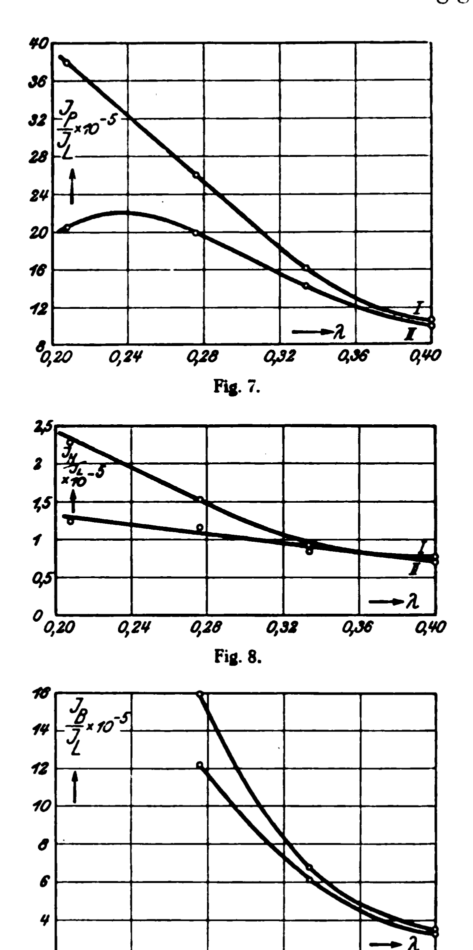


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Nach der beim Schwefel ausführlich beschriebenen Methode ließ sich dann auf Grund dieser Ergebnisse weiterhin das Verhältnis der im Dielektrikum pro Kubikzentimeter erzeugten Ionisation zu der pro Kubikzentimeter Luft erzeugten Ionisation berechnen. Hierzu ist nur noch zu bemerken, daß bei Hartgummi und Bernstein in der Gleichung auf S. 29 direkt $t_m = t_1^{0.05}$ gesetzt werden kann, da bei diesen Dielektrika, wie schon oben erwähnt, die Elektrode aus Al-Folie von nur etwa $1{,}25 \cdot 10^{-2}$ mm Dicke bestand, so daß die Absorption in dieser Elektrode vernachlässigt werden kann. Man erhält so die Werte der Tabelle 6, wieder unter Benutzung beider Absorptionskoeffizienten für Luft. Die graphischen Darstellungen zeigen für Paraffin, Hartgummi und Bernstein die Figuren 7, 8 und 9.

Man ersieht hieraus, daß das Verhältnis der bei den einzelnen Dielektrika erzeugten Ionisationen zur Luftionisation mit kürzerer Wellenlänge

mehr oder weniger stark ansteigt; erstere wächst also mit steigender Strahlenhärte stärker als die Luftionisation.

Beim Umpolen der Spannung erwies sich die Ionisation bei allen Isolatoren als völlig unabhängig von der Richtung des Aufladestromes, was in der Gleichheit der Ablaufszeiten zum Ausdruck kam.

Die vorliegende Arbeit wurde im Röntgenforschungsinstitut der Universität Bonn ausgeführt. Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich von Herrn Prof. Dr. L. Grebe, dem ich an dieser Stelle hierfür, sowie für die mannigfache Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen ehrerbietigsten Dank ausspreche.

Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen.

Von **H. G. Grimm** in Würzburg und **A. Sommerfeld** in München.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1925.)

§ 1. Spektroskopisch ist der Abschluß einer Untergruppe des periodischen Systems (im Stonerschen Sinne) durch die Quantenzahl $j = 0$ des Grundterms gekennzeichnet; auch für die dem Abschluß unmittelbar folgenden oder vorangehenden Elemente läßt sich der j-Wert aus der Systematik des periodischen Systems a priori bestimmen. Die diese Sätze bestätigenden spektroskopischen Tatsachen werden ergänzt. Das verschiedene spektroskopische und chemische Verhalten von Ag einerseits, Cu und Au andererseits wird durch den spektroskopischen Charakter des Grundterms der vorhergehenden Elemente erklärt. Eine Ergänzung der Russel-Saundersschen Termbezeichnung wird vorgeschlagen. § 2. Nicht nur die Achter- und Achtzehnerschalen, sondern auch die „Zweier-“ und „Viererschale“ (Abschluß der Gruppen n_{11} und n_{21}) werden chemisch angestrebt. Die Zweierschale tritt bei den (zum Teil polar gebauten) Verbindungen der Elemente der sogenannten Nebenreihen hervor; das ausschließliche Auftreten des Diamant- und Wurzittypus bei den Nachbarn von C, Si, Ge, Sn, Pb wird dahin gedeutet, daß die im Diamanten auftretende Elektronen-Konfiguration auch bei Verbindungen wie AlN, BeO, ZnS usw. angestrebt wird. § 3. Energetische Überlegungen lassen zahlenmäßig an mehreren Beispielen erkennen, daß das Zustandekommen polarer oder nichtpolarer Bindungsart vom Energieinhalt der Verbindungen abhängt.

§ 1. Spektroskopisches über abgeschlossenen Schalen. Wie bekannt, stützt sich die Stonersche bzw. Main-Smithsche Gruppeneinteilung der Atomschalen auf die Systematik der Röntgenspektren. Es ist aber bereits bei einer früheren Gelegenheit[1]) gezeigt worden, daß auch die Spektroskopie des sichtbaren Gebiets mit dieser Gruppeneinteilung im Einklang ist und von ihr Nutzen ziehen kann. Hier sollen die früheren Ergebnisse wiedergegeben, und in verschiedenen Punkten erweitert werden.

Zu dem Zwecke ist es nötig, zunächst über einige inzwischen erschienene Untersuchungen zu sprechen, welche die bisherige Klassifikation der spektroskopischen Terme in ein neues Licht setzen.

1. k- und l-Klassifikation der Terme. Zunächst haben Russell und Saunders[2]) in ihrer großen Arbeit über die alkalischen Erden gezeigt, daß für eine sachgemäße Beschreibung der Terme und ihrer Kom-

---

[1]) A. Sommerfeld, Phys. ZS. **26**, 70, 1925; im folgenden mit l. c. zitiert.
[2]) H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.



binationen nicht nur das Leuchtelektron, sondern beide Valenzelektronen dieser Elemente zu betrachten sind. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Goudsmit[1]) bei der Untersuchung des Neonspektrums, indem er ein von Pauli[2]) angegebenes Verfahren erweiterte. In allgemeinster Form tritt derselbe Gedanke bei Heisenberg[3]) auf. Heisenberg unterscheidet die k-Klassifikation der Terme (k = Azimutalquantum des Leuchtelektrons) von der l-Klassifikation (l = Maß für den resultierenden Azimutalimpuls der äußeren, nicht in eine abgeschlossene Schale eingebauten Elektronen). Die k-Klassifikation ist für die Serienzusammenhänge und für die Beziehungen zum periodischen System, die l-Klassifikation für die Multiplettforschung, die Zeemaneffekte und die Auswahlregeln maßgebend. Die Klassifikation der Terme in bezug auf k und l fällt nur bei den einfachsten Spektren („erster Stufe") zusammen. Da die komplexen Spektren (Mn, Cr, Fe usw.) auf dem Wege der Multiplettforschung entwirrt sind, entspricht die hier gefundene Termordnung der l-Klassifikation. Eine Ausnahme macht unter den komplizierten Spektren dasjenige von Neon, welches bekanntlich von Paschen auf Grund seiner Serienzusammenhänge geordnet ist. Die Paschensche Ordnung und Bezeichnung der Neonterme entspricht daher der k-Klassifikation. Die k-Ordnung der übrigen komplexen Spektren ist zuerst von Hund[4]) mit Erfolg in Angriff genommen worden. Hierbei lösten sich gewisse scheinbare Widersprüche zwischen der Bohrschen Systematik des periodischen Systems und den Ergebnissen der Multiplettforschung, betreffend den Charakter des Grundterms. Ausdrücklich sei festgestellt, daß die in der zitierten früheren Arbeit gezogenen Schlüsse, soweit sie sich auf den Schalenabschluß und die Quantenzahl j beziehen, von der Zweideutigkeit der k- bzw. l-Klassifikation unberührt bleiben.

2. Zur Frage der Termbezeichnung. Bei diesem kritischen Zustand des Termproblems ist eine konsequente und nach Möglichkeit eindeutige Bezeichnungsweise der Terme unerläßlich. Zweifellos empfiehlt sich die von den amerikanischen Spektroskopikern vorgeschlagene Bezeichnungsweise, welche die Buchstaben $SPDF\ldots$ zur Kennzeichnung der l-Werte[5]) benutzt, die Termmultiplizität r und die Quantenzahl j als

---

[1]) G. Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925.

[2]) W. Pauli, ebenda **31**, 765, 1925.

[3]) W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.

[4]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

[5]) Russell und Saunders nennen allerdings k, was wir nach Heisenberg mit l bezeichnen. Hinsichtlich der Normierung des l sei bemerkt, daß wir im Gegensatz zu Heisenberg l ganzzahlig schreiben, und zwar $l = 0$ für den S-

oberen und unteren Index beifügt, und die Hauptquantenzahl n, sei es im konventionellen oder rationellen (Bohrschen) Sinne gerechnet, voranstellt. Wir ergänzen sie dahin, daß wir das Azimutalquantum k des Leuchtelektrons dem n als Index anhängen. Hierdurch wird die bereits eingebürgerte Bezeichnung des Bahntypus n_k beibehalten und zum sichtbaren Ausdruck gebracht. Das allgemeine Symbol z. B. eines P-Terms ($l = 1$ lautet demnach

$$n_k {}^r P_j.$$

Der Index k kann fortfallen, wenn er (wie bei Termen erster Stufe) mit l übereinstimmt. Natürlich ist das Azimutalquantum k nur dann eindeutig bestimmt, wenn in der Gesamtkonfiguration ein Elektron als Leuchtelektron hervorgehoben ist, was bei den tiefer liegenden Termen im allgemeinen nicht der Fall sein wird. Zur wirklich eindeutigen Charakterisierung des Terms müßte eigentlich auch der Aufbau des Atomrumpfes in der Termbezeichnung zum Ausdruck kommen, was in erschöpfender Weise nur dadurch geschehen könnte, daß auch für jedes Elektron des Atomrumpfes sein Bahntypus n_k angegeben würde. Da dies in einem zusammenfassenden Termsymbol unmöglich ist, muß man sich nach dem Vorschlag von Russell und Saunders damit begnügen, die Beschaffenheit des Atomrumpfes durch ein an dem Termsymbol anzubringendes Merkmal anzudeuten (ungestrichene, gestrichene, zweigestrichene Terme).

3. Die Grundbahn für jede abgeschlossene Schale entspricht einem Term mit $j = 0$. Man deutet bekanntlich die Quantenzahl j als gesamtes Impulsmoment des Atoms, so daß in der Reihenfolge $k\ l\ j$ ein schrittweiser Übergang vom einzelnen Leuchtelektron über die Gruppe der Valenzelektronen bis zum ganzen Atom stattfindet. In dem vorstehenden Satze behaupten wir daher, daß zu jeder abgeschlossenen Untergruppe des periodischen Systems ein resultierendes Impulsmoment Null des ganzen Atoms gehört, daß also gegenseitiger Ausgleich der

---

Term, $l = 1$ für den P-Term, $l = 2$ für den D-Term usw. l stimmt dann genau mit dem früher (z. B. Atombau, 4. Aufl., 8. Kap.) definierten j_a überein. Dementsprechend gilt bei Spektren 1. Stufe:

$$k = l + 1, \text{ so wie früher } k = j_a + 1.$$

Nach Verabredung mit Herrn W. Pauli jr. schlagen wir ferner vor, statt des früheren j_s einfacher zu schreiben s. s ist dann ebenso wie j abwechselnd halbzahlig und ganzzahlig (halbzahlig für Dubletts, ganzzahlig für Tripletts usw.), l und k sind stets ganzzahlig. Nur im unteren Index des Termsymbols wird j aus drucktechnischen Gründen ganzzahlig geschrieben, also gegebenenfalls um $1/2$ erhöht.



mechanischen (und magnetischen) Momente der konstituierenden Elektronenbahnen stattfindet. Hierin sehen wir gerade das Kennzeichen der Abgeschlossenheit einer Schale. Bei einer aus nur zwei Elektronen bestehenden Untergruppe müssen wir im besonderen zwei konplanare, äquivalente, im entgegengesetzten Sinne umlaufende Elektronen fordern.

Der letztere Fall liegt vor in der ersten Untergruppe jeder Schale, die mit den Erdalkalien bzw. den Elementen Zn, Cd, Hg abgeschlossen ist. Dementsprechend ist der Grundterm der Spektren aller dieser Elemente ein Singulett-S-Term mit $j = 0$. Indem wir die Röntgenterme durch die von Wentzel (zum Teil schon von Smekal) eingeführten zwei Quantenzahlen k_1, k_2 unterscheiden (die Bezeichnung rührt von Bohr und Coster her), haben wir die erste Untergruppe jeder Schale durch die Zahlen $k_1 = 1$, $k_2 = 1$ und etwa durch das Symbol[1]) n_{11} zu kennzeichnen. k_1 ist die azimutale Quantenzahl im engeren Sinne. Sie ist allgemein mit k, in den einfacheren Termsystemen dieser Untergruppe auch mit $l + 1$ (vgl. Anm. 5 auf S. 37) identisch. Dem Werte $k_1 = 1$ der ersten Untergruppe entspricht es, daß die Grundbahn hier ein S-Term (bei den Alkalien ein s-Term) ist.

Ganz analog dem Abschluß einer n_{11}-Schale ist der Abschluß der K-Schale bei He. Dementsprechend tritt hier als Grundzustand der Parhelium-S-Term ($j = 0$) auf.

Die nächste Untergruppe n_{21} wird in der vierten Vertikalreihe abgeschlossen. Als Grundterm erwarten wir hier (wegen $k_1 = 2$) einen Term mit $k = 2$ und $j = 0$ (wie wir früher sagten, einen p_0-Term). Zur spektroskopischen Verifikation wurde l. c. auf das Si-Spektrum (nach Aufnahmen von Mc Lennan und Shaver) und das Pb-Spektrum (den Grotrianschen p_4-Term, jetzt besser $^3P_0$-Term zu nennen) verwiesen. Wir können dem jetzt hinzufügen, daß Hertha Sponer[2]) in dem zu Pb analogen Spektrum von Sn als Grundterm einen entsprechenden P-Term mit $j = 0$ gefunden hat. Ferner ist auf Fowlers[3]) Analyse des N^+ zu verweisen, der als tiefsten Term des bislang analysierten Gebietes ebenfalls einen $^3P_0$-Term (tiefster Term eines „regelrechten" Tripletts) gefunden hat, und für den absolut tiefsten Grundterm einen Term desselben Charakters vermutet.

---

[1]) n_{11} bedeutet L_{11} für $n = 2$, M_{11} für $n = 3$, N_{11} für $n = 4$ usw.
[2]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **32**, 19, 1925.
[3]) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. **107**, 31, 1925.

Die Untergruppe n_{22} schließt mit den Edelgasen ab. Entsprechend unserer allgemeinen Regel (wegen $k_1 = 2$ und $j = 0$) ergibt[1]) sich bei Ne ein Term $2_2\,{}^1S_0$, bei Ar $3_2\,{}^1S_0$, bei Kr $4_2\,{}^1S_0$, wobei wir die Hauptquantenzahl n im Bohrschen Sinne numeriert haben.

Beim Abschluß der Untergruppen n_{32}, n_{33}, die zwischen Ti und Cu stattfinden muß, treten Besonderheiten auf, auf die wir unten (vgl. Nr. 5) zurückkommen. Der Abschluß der Gruppen n_{43} und n_{44} findet in der Reihe der seltenen Erden statt; im einzelnen sind wir darüber mangels ihrer spektroskopischen Analyse noch nicht unterrichtet.

4. Die einer abgeschlossenen Schale folgenden oder vorhergehenden Elemente haben Grundbahnen, deren Quantenzahlen k und j bzw. gleich[2]) sind denjenigen Quantenzahlen k_1, k_2, welche die zugehörige Schale charakterisieren. Der Satz bewährt sich, wie l. c. gezeigt wurde, bei den Alkalien (${}^2S_1$-Term, $k = 1, l = 0, j = 1$), bei den Erden (${}^2P_1$-Term, $k = 2, l = 1, j = 1$). und fordert für die Elemente der fünften Vertikalreihe N, P, As, Sb, Bi einen Term mit $k = 2, j = 2$: beim Beginn der Schale n_{32} finden wir den Grundterm mit $k = 3, j = 2$ durch die Spektren von Sc^{++}, Y^{++} und La^{++} realisiert. Der Übertragung des Satzes auf die dem Schalenabschluß vorhergehenden Elemente liegt der Gedanke zugrunde, daß sich das Impulsmoment des Atoms vektoriell aus den Impulsmomenten der einzelnen Elektronenbahnen zusammensetzt, daß also eine zum Abschluß ($j = 0$) fehlende Elektronenbahn dasselbe j ergeben muß, wie eine einzelne vorhandene Elektronenbahn (Schlußseite des Polygons identisch mit der einzelnen Polygonseite). Dieser Rückschluß von dem ersten auf das letzte Element einer Untergruppe bildet einen speziellen Fall des allgemeineren Reziprozitätssatzes, den Pauli l. c. aufgestellt hat.

5. Die Atome Cu, Ag, Au. Bei den auf die abgeschlossene n_{33}-Schale folgenden Edelmetallen haben wir zunächst Dublettspektren zu erwarten mit dem Grundterm s, wie bei den Alkalien. Daneben aber gibt es in den Spektren von Cu und Au viele noch unklassifizierte Linien,

---

[1]) Vgl. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 111, 1925, und Jordan, ebenda S. 877. Beide stützen ihre Voraussage auf die Meissnerschen Absorptionsmessungen. Der betreffende Grundterm heißt bei ihnen entsprechend der früheren Bezeichnung $2\,p_0$. Die Kombination des Grundterms mit den beiden von Paschen als s_3 und s_4 bezeichneten Niveaus (jetzt als ${}^1P_1$ und ${}^3P_1$ zu bezeichnen) ist von G. Hertz als Dublett ($\lambda = 735{,}6$ und $743{,}4$) photographiert worden (ZS. f. Phys. **32**, 933, 1925).

[2]) j wird dabei ganzzahlig geschrieben, ebenso wie k_2 bei den Röntgenspektren.



während das Spektrum von Ag im wesentlichen durch die Dublettlinien erschöpft wird. Den Grund hierfür sehen wir in dem spektroskopischen Verhalten der vorangehenden Elemente Ni, Pd, Pt. Nach Bechert und Sommer[1]) ist der Grundterm von Ni ein $^3F_4$-Term; der absolut tiefste Term gehört also hier zu einer Gruppe von drei F-Termen; wenig höher liegt eine Gruppe von drei D'-Termen. Andererseits ist nach Bechert und Catalán[2]) der Grundterm von Pd ein weit unterhalb der übrigen Niveaus liegender $^1S_0$-Term, der von Pt dagegen wieder ein $^3D_3$-Term. Indem wir das Verhalten der Ionen Cu, Ag, Au dem spektroskopischen Charakter der vorhergehenden Elemente entnehmen, schließen wir: Nur das Ion Ag^+ hat eine abgeschlossene und (wegen der Lage des betreffenden S-Termes) sehr stabile[3]) Elektronenschale ($j = 0$); bei den Ionen Cu und Au sind unabgeschlossene Zustände (mit $j = 4$ oder 3) stabiler als die hier ursprünglich erwarteten abgeschlossenen „Achtzehnerschalen". Daher sind in den Bogenspektren von Cu und Au außer dem Dublettsystem, das einen abgeschlossenen Atomrumpf zur Voraussetzung hat, noch andere komplexere Spektren stark vertreten, dagegen treten sie bei Ag zurück, weil der Atomrumpf desselben mit $j = 0$ abgeschlossen ist. Es ist sehr bezeichnend, daß nach Frl. Stücklen[4]) bei Cu der stabilste Zustand nicht dem ^2S-Term entspricht, sondern daß er vermutlich einem Quartettsystem von Termen angehört, ganz in Übereinstimmung mit dem Befund bei Ni.

Des weiteren aber bringen wir hiermit die verschiedene Valenzbetätigung von Ag einerseits, von Cu, Au andererseits in Zusammenhang. Ag ist ausschließlich einwertig: nach Entziehung des einen Valenzelektrons wird der abgeschlossene Atomrumpf durch chemische Mittel nicht mehr angegriffen. Dagegen ist Cu ein- und zweiwertig (letzteres bevorzugt, wieder in Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Befund bei Ni!), Au ein- und dreiwertig. Dies besagt, daß bei Cu und Au außer dem äußeren Valenzelektron noch ein oder mehrere Elektronen des Atomrumpfes leicht abgetrennt werden können, daß also bei Cu und Au der Atomrumpf weniger stabil ist als bei Ag.

---

[1]) Sitzungsber. Bayer. Akad. 1925, S. 9, sowie Ann. d. Phys. **77**, 351 und 538, 1925.

[2]) K. Bechert und M. A. Catalán, ZS. f. Phys. **35**, 449, 1926.

[3]) Nähere Rechnungen ergaben, daß zur Ablösung eines Elektrons aus der Achtzehnerschale beim Silberion mindestens 40 kcal mehr erforderlich sind als beim Cuproion, obwohl dieses im periodischen System über dem Silber steht. Vgl. H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **19**, 141, 1923.

[4]) H. Stücklen, ZS. f. Phys. **34**, 562, 1925.

6. Verhältnismäßige Stabilität der verschiedenen abgeschlossenen Gruppen. In der Reihe der Stonerschen Untergruppen zeigt sich an den durch „;“ hervorgehobenen Stellen des folgenden Schemas ein höherer Grad von Abgeschlossenheit, als an den durch „,“ getrennten Untergruppen.

$$\begin{array}{cccccccc} K\ ; & L_{11}\ ; & \underbrace{L_{21}\ ,\ L_{22}}\ ; & M_{11}\ ; & \underbrace{M_{21}\ ,\ M_{22}}\ : & \underbrace{M_{32}\ ,\ M_{33}}\ ; & N_{11}\ ; & \underbrace{N_{21}\ N_{22}}\ ; \\ 1_1 & 2_1 & 2_2 & 3_1 & 3_2 & 3_3 & 4_1 & 4_2 \\ 2 & 2 & 6 & 2 & 6 & 10 & 2 & 6 \end{array}$$

Die Achterschale, die jedesmal mit dem Abschluß der Gruppen L_{22}, M_{22}, N_{22} (allgemein n_{22}) aufgebaut ist, besitzt, wie bekannt, den höchsten Grad von Stabilität. Desgleichen die Zweierschale des Heliums. Eine weniger stabile Anordnung ist die Zweierschale, die bei dem Abschluß der Gruppen L_{11}, M_{11}, N_{11} ... (allgemein n_{11}) auftritt. Eine davon verschiedene Stellung nimmt in unserem Schema die Viererschale ein, die durch den Abschluß der Gruppen L_{21}, M_{21} ... entsteht. Auch sie gibt zu stabilen chemischen Verbindungen Anlaß (vgl. § 2, Nr. 4), aber von anderem (nichtpolarem) Charakter, als die Achter- und Zweierschale.

Diese Unterscheidung zeigt sich auch beim Aufbau der Spektren, wenn man nach dem Paulischen Verfahren (vgl. Fußnote 2, S. 37) die bei jedem Element verfügbaren Elektronen auf die verschiedenen möglichen Bahntypen verteilt. Um die volle Niveauzahl z. B. bei Sauerstoff zu bekommen, muß man nicht nur die zwei Elektronen der L_{22}-Gruppe auf alle möglichen Plätze verteilen, sondern man muß auch, auf die bereits abgeschlossene L_{21}-Gruppe zurückgreifend, ihre zwei Plätze von neuem bei der Aufteilung der Elektronen berücksichtigen. Es scheint hiernach als ob die beiden Quantenzahlen k_1, k_2 nicht die gleiche Rolle für den Schalenabschluß spielen, wie man es nach Stoner anzunehmen geneigt ist, sondern daß k_1 hierfür wesentlicher ist. In unserem Schema wird das durch die verschiedene Abtrennung (: bzw. ,) und durch die Zusammenklammerung der zu gleichem k_1 gehörenden Niveaus ausgedrückt.

Man bemerkt dabei, daß die so zusammen geordneten Untergruppen jeweils gleichen Bahntypen n_k zugehören, so daß von diesem Standpunkt aus die Bohrsche Einteilung in die n_k-Typen beizubehalten wäre, aber natürlich nicht mit unter sich gleicher Elektronenzahl, sondern mit schrittweise wachsender, wie in der untersten Reihe des Schemas angedeutet.

Das unmittelbarste Maß für die Stabilität der einzelnen Stadien des Schalenbaues bildet natürlich die Ionisierungsspannung. Diese zeigt



außer dem stark betonten Maximum bei He und den übrigen Edelgasen ein freilich viel geringeres Maximum beim Abschluß der Zweier-Schale und wohl auch, trotzdem hier die Messungen recht unvollständig sind, ein sekundäres Maximum beim Abschluß der Vierer-Schale.

§ 2. Chemische Tatsachen über abgeschlossenen Schalen. W. Kossel[1]) und G. N. Lewis[2]) schlossen bekanntlich 1916 aus chemischen Tatsachen darauf, daß in den Edelgasen besonders stabile Elektronenanordnungen mit zwei bzw. acht Außenelektronen vorhanden seien, welche von den im periodischen System auf die Edelgase folgenden Metallen durch Elektronenabgabe, von den den Edelgasen vorausgehenden Nichtmetallen durch Elektronenaufnahme „angestrebt" würden. Die chemischen Tatsachen ließen später[3]) bei den Ionen der Elemente der sogenannten Nebenreihen auch auf besonders stabile Elektronenkonfigurationen mit 18 Elektronen der äußeren Schale schließen. Zweifellos sind die mit den Edelgasen abgeschlossenen Schalen mit zwei bzw. acht Elektronen und die Ionen mit 18 Außenelektronen (A. El.) von besonderer Stabilität und Bedeutung für den Chemismus. Man wird aber erwarten, daß auch die übrigen abgeschlossenen Schalen (vgl. das Schema auf S. 42) im chemischen Verhalten der Stoffe eine Rolle spielen. Um dies im folgenden näher ausführen zu können, müssen einige Bemerkungen über die im folgenden benutzte Auffassung der Valenzzahlen vorausgeschickt werden.

1. Definition der Valenzzahlen. Die physikalische Bedeutung der chemischen Valenzzahl ist durchsichtig, solange es sich um Verbindungen handelt, die aus Ionen aufgebaut sind. Bei diesen ist die Valenzzahl identisch mit der Zahl der von den Atomen abgegebenen oder aufgenommenen Elektronen und das Vorzeichen der Valenz ist gegeben durch die Aufladung des entstandenen Ions[4]). So hat z. B. Cl^- in KCl die Valenzzahl -1, K^+ die Valenzzahl $+1$. Schwieriger ist es, die Bedeutung der sogenannten Maximalvalenzzahl gegen Sauerstoff zu bestimmen. Diese Zahl wird gemessen an der Zahl der Sauerstoffatome, die ein Element aufnehmen kann und ist im allgemeinen identisch mit der Gruppennummer des periodischen Systems. So steigen z. B. in der Reihe

---

[1]) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229—362, 1916.

[2]) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 762, 1916.

[3]) H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **98**, 353, 1921. Schon Kossel wies l. c. darauf hin, daß Ionen mit den Gesamtelektronenzahlen 28 und 46 stabil sein müßten.

[4]) W. Kossel und G. N. Lewis, l. c.



Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7 die Wertigkeitszahlen gegen Sauerstoff von eins auf sieben; man weiß aber nur bis zum MgO [1]), daß der Sauerstoff als Ion O^{--} vorliegt und es gibt eine Anzahl von Anzeichen [2]), die dafür sprechen, daß er etwa von SiO_2 ab nicht mehr als Ion, sondern als Atom gebunden ist. An die Stelle der Ablösung der Valenzelektronen des Metalls tritt bei solchen „unpolar" aus Atomen aufgebauten Verbindungen eine „Inanspruchnahme" der Elektronen zur Bindung: die Sechswertigkeit des S in SO_3 besagt nach dieser Auffassung nur, daß beim Schwefel die sechs Elektronen mit der Hauptquantenzahl drei sämtlich an der Bindung des Sauerstoffs beteiligt sind.

Eine entsprechende Überlegung gilt für die Valenzzahlen, welche angeben, wie viele Wasserstoffatome von einem Element gebunden werden können. Diese Valenzzahlen 4, 3, 2, 1 treten nur bei den vier bis ein Stellen vor einem Edelgas stehenden Elementen auf, d. h. nur bei bestimmten Elementen der 4. bis 7. Gruppe, die 4 bis 7 A. El. haben und unter Bindung von 4, 3, 2, 1 H-Atomen sämtlich nach F. Paneth flüchtige Hydride zu bilden vermögen; die einzige Ausnahme bildet das Bor, das fünf Stellen vor einem Edelgas steht. Verfolgt man etwa die Reihe SiH_4, PH_3, SH_2, ClH, Ar und beachtet, daß in Lösungen oder Kristallen nur die Ionen Cl^- und S^{--} beobachtet wurden, nicht aber die Ionen P^{3-} und Si^{4-}, für deren Existenz man auch sonst keinen Anhalt hat, so kann man über die Bedeutung der Wertigkeitszahlen gegen Wasserstoff nur sagen, daß sie mit der Zahl der A. El. im Zusammenhang stehen müsse: Die Valenzzahlen nehmen von Si bis Cl von vier auf eins ab, die Zahl der A. El. wächst von vier auf sieben, die Valenzzahl gegen H ist daher gleich der Anzahl unbesetzter Bahnen.

Im folgenden soll nun mit Hilfe der Valenzzahlen und anderer chemischer Tatsachen gezeigt werden, daß auch die Untergruppeneinteilung von Stoner sich chemisch bemerkbar macht, worüber schon von Stoner [3]) selbst einiges gesagt wurde.

2. Zusammenhang der Stonerschen Untergruppeneinteilung mit den Valenzzahlen. Um festzustellen, wieweit die

---

[1]) W. Gerlach und Pauli, ZS. f. Phys. **7**, 116, 1921.

[2]) K. Fajans und G. Joos, ebenda **23**, 37 ff., 1924; K. Fajans, Naturw. **11**, 165, 1923.

[3]) E. C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 719, 1924. Vgl. auch die einige Monate frühere Arbeit von Main Smith, Journ. of the soc. of chem. Industry **43**, 323, 1924 und das Buch: Chemistry and atomic structure. London 1924.

chemischen Valenzzahlen im Zusammenhang mit den Elektronenverteilungszahlen stehen, sind in Tabelle 1 von einer Reihe von Elementen Verbindungen aufgeführt, aus denen auf die verschiedenen Valenzstufen dieser Elemente geschlossen werden kann. In den zwei oberen Horizontalreihen der Tabelle 1 stehen Verbindungen der Elemente der kleinen Perioden, die für gewöhnlich zu den sogenannten Hauptreihen gerechnet werden, während die drei folgenden Horizontalreihen Verbindungen der Elemente der sogenannten Nebenreihen enthalten. Das Gemeinsame dieser Elemente ist, daß sie sämtlich 1 bis 5 Stellen vor einem Edelgas stehen, und daß die direkt untereinander stehenden Elemente jeweils die gleiche Zahl von Elektronen in der Außenschale haben. Das ist nicht der Fall, wenn man homologe Elemente vergleicht, die sämtlich den Hauptreihen angehören, z. B. die Reihe B, Al, Sc, Y, La, in der beim Sc, Y, La infolge der Bohrschen Schalenumordnung die Zahl der Elektronen mit höchster Quantenzahl nicht mehr wie bei B und Al drei beträgt. Aus Tabelle 1 ergibt sich nun ein deutlicher Zusammenhang mit den Stonerschen Elektronenverteilungszahlen, der auch die bekannte Tatsache erklärt, daß die aufeinanderfolgenden Valenzstufen der vor den Edelgasen stehenden Elemente sich um zwei Einheiten unterscheiden; die Valenzstufen, die als Ausnahme von dieser Regel erscheinen, sind eingeklammert. So ist z. B. das Pb zwei- und vierwertig; dem entspricht, daß es zwei 6_{21} und zwei 6_{11} Elektronen besitzt: im $PbCl_2$ sind nur die beiden 6_{21} Elektronen abgelöst, im $PbCl_4$ sind auch die beiden 6_{11} Elektronen abgelöst oder zur Bindung „beansprucht". So zeigt ferner das Chlor z. B. in den Verbindungen KOCl, KOClO, $KOClO_2$, $KOClO_3$ die Valenzzahlen 1, 3, 5, 7 und tritt außerdem in KCl als Cl^- auf. Das Cl-Atom hat drei 3_{22}, zwei 3_{21} und zwei 3_{11} Elektronen, die der Reihe nach im 3-, 5- und 7-wertigen Chlor beansprucht werden, während im Cl^- mit der Valenzzahl — 1 die eine unbesetzte 3_{22}-Bahn mit einem Elektron besetzt wird. Nur vom 1-wertigen Cl, z. B. im KOCl, Cl-Cl, J-Cl, geben die Elektronenzahlen keine Rechenschaft, weshalb diese Valenzstufe bei den Halogenen eingeklammert ist (vgl. hierzu § 3).

Die Valenzstufen, welche außerdem in der Stonerschen Untergruppeneinteilung nicht zum Ausdruck kommen, betreffen nur wenige Substanzen von zum Teil sehr ungesättigtem Charakter. So sind das ClO_2 mit 4-wertigem Cl, das $C(C_6H_5)_3$ mit 3-wertigem Kohlenstoff durch eine solche Unbeständigkeit und Reaktionsfähigkeit auszeichnet, daß man sie als Ausnahmen bezeichnen kann; sie streben energisch stabilere Elektronenanordnungen an.

Tabelle 1.

Gruppen Nr.		III				IV				V					VI				VII					
Valenzzahlen			1	(2)	3		2	(3)	4		(2)	3	(4)	5		2	4	6		(1)	3	(4)	5	7
Periode	A. El.																							
2	2	B	—	—	B_2O_3 BCl_3	C	CO	R_3C[1]	CO_2 CCl_4	N	R_2N[1]	N_2O_3 NCl_3	NO_2	N_2O_5	O	Cl_2O OO	—	—	F	F–F	—	—	—	—
3	8	Al	—	—	$AlCl_3$ Al_2O_3	Si	SiS	—	SiO_2 $SiCl_4$	P	—	P_2O_3 PCl_3	—	P_2O_5 PCl_5	S	SR_2	SO_2 SCl_4	SO_3 SF_6	Cl	$KOCl$ Cl–Cl	$KOClO$	ClO_2	$KOClO_2$	$KOClO_3$
4	18	Ga	—	GaO $GaCl_2$	Ga_2O_3 $GaCl_3$	Ge	GeO $GeCl_2$	—	GeO_2 $GeCl_4$	As	—	As_2O_3 $AsCl_3$	—	As_2O_5 $AsCl_5$	Se	$SeCl_2$	SeO_2 $SeCl_4$	H_2SeO_4 SeF_6	Br	$KOBr$	BrF_3	—	$KOBrO_2$	—
5	18	In	$InCl$ In_2S	$InCl_2$ InS	$InCl_3$ In_2O_3	Sn	SnO $SnCl_2$	—	SnO_2 $SnCl_4$	Sb	—	Sb_2O_3 $SbCl_3$	—	Sb_2O_5 $SbCl_5$	Te	—	TeO_2 $TeCl_4$	TeO_3 TeF_6	J	KOJ JCl BrJ	JCl_3 $(JO_3)JO$	—	$KOJO_2$	$OJ(OH)_5$
6	18	Tl	Tl_2O $TlCl$	—	Tl_2O_3 $TlCl_3$	Pb	PbO $PbCl_2$	—	PbO_2 $PbCl_4$	Bi	—	Bi_2O_3 $BiCl_3$	—	Bi_2O_5	Po				—					

[1]) R = Radikal, z. B. C_6H_5.

Tabelle 2.

Gruppen Nr.	Elemente	Aufladung von Ionen	Valenzzahlen = Anzahl der Elektronen, die zur Herstellung der Bindung beansprucht werden.			
VII	F* Cl Br J —	— 1	(1)	3	5	7
VI	O* S Se Te Po*	— 2		2	4	6
V	N P As Sb Bi			—	3	5
IV	C Si Ge Sn Pb				2	4
III	B* Al* Ga* In Tl				1	3
An der Bindung nicht beteiligte Elektronen:		4 2 2 n_{22} n_{21} n_{11}	(2 2 2) n_{22} n_{21} n_{11}	0 2 2 n_{22} n_{21} n_{11}	0 0 2 n_{22} n_{21} n_{11}	0 0 0 n_{22} n_{21} n_{11}

In Tabelle 2 ist das Wesentliche der Tabelle 1 übersichtlich zusammengefaßt. Bei den mit * versehenen Elementen ist ein Teil der aufgeführten Valenzstufen nicht bekannt. Vom F kennt man neben — 1 im Ion z. B. nur die Valenzzahl 1 [1]) in F-F, die bei der 7. Gruppe so wichtig ist und in der Untergruppeneinteilung nicht zum Ausdruck kommt, daher auch hier wieder eingeklammert ist. In § 3 werden die energetischen Verhältnisse bei derartigen Verbindungen, z. B. bei JCl, zahlenmäßig verfolgt. Von B, Al, Ga kennt man keine Einwertigkeit; auffällig ist auch, daß bei keinem Element der 5. Gruppe, N, P, As, Sb, Bi, die Valenzzahl 1 mit Sicherheit festgestellt ist, obwohl hier das erste n_{22}-Elektron auftritt. Die untere Reihe der Tabelle läßt trotz der hervorgehobenen Besonderheiten erkennen, daß die Zahlen der bei der Bindung nicht beanspruchten Elektronen den Elektronenzahlen der Stonerschen Untergruppeneinteilung entsprechen.

Neben dem gemeinsamen Zuge, daß die in Tabelle 1 untereinanderstehenden Elemente als solche die gleiche Zahl von A.El. und gleiche Valenzzahlen haben, sowie spektroskopisch zusammengehören, drängen sich bei Verbindungen hervorstechende Unterschiede auf. So ist z. B. CO_2 ein Gas, SiO_2 ein farbloser hochschmelzender, außerordentlich stabiler fester Körper, PbO_2 ein farbiger, fester, leicht zerfallender Stoff, so ist CO ein unpolares Gas, SiO ist unbekannt, während GeO, SnO, PbO feste, vielleicht polar aufgebaute Körper darstellen. Diese großen Eigenschaftsunterschiede hängen zweifellos damit zusammen, daß der unter den Valenzelektronen liegende Atomrumpf, der im Ion zutage tritt, in der zweiten Periode 2, in der dritten Periode 8, in der vierten, fünften, sechsten Periode 18 A.El. besitzt (s. Tabelle 1, Spalte 2). Diese ganz

[1]) Daß man beim F keine höheren Valenzstufen kennt, steht offenbar damit im Zusammenhang, daß F aus energetischen Gründen keine Sauerstoffverbindungen zu bilden vermag. Vgl. Kossel, l. c.

verschiedenen „Schalen" wirken offenbar in so verschiedener Weise auf ihre Bindungsgenossen, daß verschiedene Bindungsarten, z. B. bei CO_2, SiO_2, PbO_2, und damit stark verschiedene Eigenschaften auftreten.

3. Die Zweierschale. Beschränkt man den Vergleich auf die sogenannten Elemente der Nebenreihen, die in Tabelle 1 in den drei unteren Reihen stehen, dann hat man lauter Atome, bei denen Valenzelektronenzahl und Zahl der A El. im Atomrest gleich sind. Diese Elemente sind in Tabelle 3 zusammengestellt und zeigen ihre besondere Verwandtschaft dadurch, daß bei ihnen die Stabilität einer Zweierschale

Tabelle 3.

Valenzzahl									
m		1	2	3	4	5	6	7
$m-2$	−2	−1	0	1	2	3	4	5
	Ni	Cu	Zn	Ga*	Ge	As	Se	Br*
		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
		Au	Hg	Tl	Pb	Bi		

scharf hervortritt. Sie zeigen nämlich neben der Maximalvalenzzahl m (der höchsten Wertigkeit gegen Sauerstoff, die, soweit es sich bei der chemischen Bindung um Elektronenablösung handelt, zu Ionen mit 18 A El. führt) stets auch eine um zwei verringerte Valenzzahl $m-2$, die sie zum Teil sogar bevorzugen. Als einzige Ausnahme (s. Tabelle 1) ist das Ga anzuführen, bei dem statt der Zahlen 1 und 3 die Valenzstufen 2 und 3 auftreten; Besonderheiten bietet außerdem das Br, von dem man den siebenwertigen Zustand nicht kennt, und das In, das außer ein- und dreiwertig auch zweiwertig auftritt.

Es ist bemerkenswert, daß bei mehreren der in Tabelle 1 stehenden Elemente die Verbindungen mit der Valenzstufe $m-2$ in dem Sinne „stabiler" sind als die mit der Valenzstufe m, daß die m-wertigen leicht in die $(m-2)$-wertigen übergehen. Das Oxyd des vierwertigen Bleies, PbO_2, verhält sich z. B. wie ein Superoxyd, d. h. es gibt Sauerstoff ab, wobei es in den zweiwertigen Zustand übergeht; $SbCl_5$ steht im Gleichgewicht mit $SbCl_3$ und Cl_2 usw. Zu bemerken ist weiter, daß die Tatsachen über Isomorphie und Mischbarkeit von Kristallen darauf schließen lassen, daß etwa Tl^+ und Pb^{++} den Ionen mit 18 A.El., z. B. Ag^+ und Cd^{++}, durchaus an die Seite zu stellen sind [1]). Diese Tatsachen ließen früher die Vermutung aufkommen, daß auch Anordnungen mit 20 A.El. stabil sein müssen und in ihrer „Feldwirkung" den gleichgroßen Ionen mit 18 A.El.

[1]) H. G. Grimm, l. c. Fig. 4, S. 389.

nahekommen[1]). Die mit Stoner gedeuteten spektroskopischen Tatsachen führen aber zu der Zerlegung 18 + 2; das bedeutet, daß sich über der stabilen Konfiguration mit 18 A. El. die He-Konfiguration mit 2 A. El. ausbildet. Bei den Metallen Zn, Cd, Hg, bei denen die Zweierschale zuerst ausgebildet ist, scheint sich die He-Ähnlichkeit auf ihr spektroskopisches Verhalten zu beschränken, denn im metallischen Zustand fügen sie sich im periodischen System zwischen Cu, Ag, Au und Ga, In, Tl, ohne Besonderheiten zu zeigen, ein[2]).

4. „Viererschale", Tetraederbindung. Die Elektronenverteilungszahlen nach Stoner zeigen, daß nach Abschluß der soeben besprochenen Zweierschale eine zweite Zweierschale gebildet wird. Es erhebt sich die Frage, ob außer spektroskopischen auch chemische Tatsachen dafür sprechen, daß nach Ausbildung von zwei Zweierschalen, die man zu einer „Viererschale" zusammenfassen kann, eine stabile Elektronenanordnung erreicht ist.

Das chemische Tatsachenmaterial gibt zunächst keinen Anhalt dafür, daß es isolierte Ionen mit einer stabilen „Viererschale", d. h. mit 4 A. El. in dem Sinne gibt, wie es Ionen mit 8, 18 und 18 + 2 A. El. gibt. Die im folgenden aufgeführten Tatsachen über den Kristallgittertypus und Aggregatzustand bestimmter Elemente und Verbindungen zeigen jedoch, daß auch eine Gruppe von 4 Elektronen eine besondere Rolle spielen muß.

Faßt man zunächst diejenigen Elemente ins Auge, welche vier Stellen vor einem Edelgas stehen und daher 4 A. El. besitzen, das sind C, Si, Ge, Sn, Pb, dann fällt auf, daß bei diesen Elementen (mit Ausnahme von Pb, dessen Polymorphieverhältnisse unzureichend bekannt sind) die Zahl 4 sich schon dadurch kundtut, daß sie alle im Diamantgitter kristallisieren, dem Gitter, in dem jedes Atom tetraedrisch von vier anderen Atomen umgeben ist. Vergleicht man damit den Kristalltypus der anderen Ele-

---

[1]) H. G. Grimm, l. c. S. 378.

[2]) Geht man in Tabelle 3 vom Zn nach links, so kann man die Frage aufwerfen, ob nicht auch Cu und Ni die Valenzstufe $m - 2$ mit $m < 2$ betätigen, d. h. ob nicht Cu und Ni Elektronen aufzunehmen imstande sind, um die He-Konfiguration zu bilden. Es ist möglich, daß in den Verbindungen CuH und NiH_2 (CuH: A. Wurtz, Ann. chim. (3) **11**, 250, 1844; A. Sieverts, ZS. f. anorg. Chem. **64**, 29, 1909, NiH_2: W. Schlenck und Th. Weichselfelder, Chem. Ber. **56**, 2230, 1923) Cu und Ni zur He-Konfiguration „aufgebaut" haben. Diese Verbindungen haben nämlich den Charakter von Metallen bewahrt, können also weder der Gruppe der flüchtigen Hydride vom Typus HCl noch der Gruppe der salzartigen Hydride vom Typus LiH zugeordnet werden und müssen als neuartiger „metallischer" Hydridtypus aufgefaßt werden, zu dem vielleicht auch die Palladiumwasserstoff-Legierungen usw. gehören.

mente der 4. Vertikalreihe des periodischen Systems, Ti, Zr, Ce, Hf, Th, die nach den Aufbauverhältnissen nichts mit einer Viererschale zu tun haben, dann sieht man, daß diese wie viele andere Metalle in einer dichtesten Kugelpackung kristallisieren[1]).

Eine ähnliche Rolle spielt die Zahl 4 sodann bei bestimmten Verbindungen. Stellt man nämlich in Tabelle 4 für eine größere Anzahl

Tabelle 4.

Wertigkeit	A. El.		F	Cl	Br	J
1	2 oder 8	Li bis Cs	NaCl und CsCl			
1	18	Cu	—	D	D	D
		Ag	NaCl	NaCl	NaCl	W D

Wertigkeit	A. El.		O	S	Se	Te
2	2	Be	W	—	—	—
2	8	Mg	NaCl	NaCl	—	—
2	8	Ca Sr Ba	NaCl			— — —
2	18	Zn	W	D W	D	—
		Cd	NaCl	W	—	—
		Hg	tetrag.	D	—	—

Wertigkeit	A. El.		N	P	As	Sb
3	2	B	—	—	—	—
3	8	Al	W	—	—	D
3	8	Sc	NaCl	—	—	—

Wertigkeit	A. El.		C	Si	Ge	Sn
4	8	C	D	—	—	—
4		Si	W, D	D	—	—
4	8	Ti	NaCl	—	—	—
		Zr	NaCl	—	—	—

D = Diamantgitter
W = Wurtzitgitter
NaCl = Steinsalzgitter
CsCl = CsCl-Gitter
— bedeutet: nicht bekannt
A. El. bedeutet Zahl d. Außenelektronen im Atomrumpf des Partners der 1. bis 4. Gruppe

binärer Verbindungen MX (M = Metall, X = Metalloid) die bis jetzt festgestellten Gittertypen zusammen, so ergibt sich ein allgemeinerer Zusammenhang zwischen dem Gittertypus und der Stellung der verbundenen Elemente im periodischen System, der sich in folgende Sätze zusammenfassen läßt:

1. Das Diamant- bzw. Wurtzitgitter (abgekürzt D- und W-Gitter) wurde bisher nur bei binären Verbindungen beobachtet, von deren Partnern der eine 0 bis 3 Stellen vor, der andere 0 bis 3 Stellen nach einem der Elemente C, Si, Ge, Sn, Pb steht.

[1]) Siehe etwa P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923 oder Chemiker Kalender 1926, III, S. 70 ff. Wegen Hf vgl. W. Noethling und S. Tolksdorf, ZS. f. Kristallogr. 62, 255, 1925.

Diese Elemente sind in Tabelle 5 aufgeführt; die fettgedruckten wurden als Partner von im Diamant- bzw. Wurtzitgitter kristallisierenden Verbindungen bereits beobachtet.

Tabelle 5.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**
Na	Mg	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**
Cu	**Zn**	Ga	**Ge**	As	**Se**	**Br**
Ag	**Cd**	In	**Sn**	**Sb**	Te	**J**
Au	**Hg**	Tl	Pb	Bi	(Po)	—

2. Bei denjenigen binären Verbindungen, deren „metallischer Teil“ 0 bis 3 Stellen vor den Elementen Ti, Zr, Ce, Th steht, wurde bisher niemals Würtzit- oder Diamant-, sondern NaCl- bzw. CsCl-Gitter festgestellt, auch wenn es sich, wie bei ScN, TiC, ZrC, um Atomgitter handelt [1]).

3. Die Neigung binärer Verbindungen, im Diamant- bzw. Wurtzitgitter zu kristallisieren, wächst mit steigender Ladung, abnehmendem Radius, steigender A. El.-Zahl des Kations und mit steigendem Radius und steigender Ladung des Anions. Die Neigung, im NaCl- oder CsCl-Gitter zu kristallisieren und aus isolierten Ionen aufgebaute Kristalle zu liefern, wächst mit sinkender Ladung, steigendem Radius und abnehmender A. El.-Zahl des Kations und mit abnehmendem Radius und abnehmender Ladung des Anions.

So kristallisieren vor allem die Alkalihalogenide mit einfach geladenen Ionen vom Edelgastyp im NaCl- bzw. CsCl-Typus. Bei den Halogeniden CuCl bis CuJ des Cu^{+}-Ions mit 18 A. El. dagegen haben wir den Wurtzittypus; bei dem größeren Ag^{+}-Ion tritt der W-Typus erst beim Jodid auf, während AgF bis AgBr noch NaCl-Typus haben. MgO hat noch Ionen Mg^{++} und O^{--}; das kleinere Be dagegen kristallisiert in BeO diamantartig usw.

Auf eine besondere Stellung der Elemente C und Si deutet sodann, daß der Eigenschaftssprung von diesen Elementen zu ihren rechten Nachbarn im periodischen System, vom C zum N, vom Si zum P, ein besonders großer ist. Der Kohlenstoff z. B. schließt sich im Diamanten zu Riesenmolekülen fest zusammen; der Stickstoff bildet ein zweiatomiges Gas.

In der zweiten Periode tritt dieser Eigenschaftssprung auch bei den folgenden zweiatomigen Verbindungen scharf hervor:

[1]) K. Becker und F. Ebert, ZS. f. Phys. **31**, 268—272, 1925; A. E. van Arkel, Physica **4**, 286—301, 1924.

Tabelle 6.

Feste, diamantartige Stoffe	Zahl der A. El.	Gasförmige Stoffe	Zahl der A. El.
C	4	CN [1]) . . .	4,5
SiC	4,4	CO	4,6
Si	4	NN	5,5
BN.	3,5	NO	5,6
AlN	3,5	OO	6,6
BeO	2,6	FF	7,7

Diese Tatsachen lassen sich in den folgenden Satz zusammenfassen:

4. Nichtpolare Verbindungen aus zwei Atomen der zweiten Periode sind feste, diamantartige Stoffe, wenn die Summe der Außenelektronen acht beträgt; sie bilden zweiatomige Gasmoleküle, wenn die Zahl 8 überschritten wird. Der Satz gilt zum Teil auch für Atome höherer Perioden, z. B. für AlN, AlP, SiC einerseits, P_2, S_2 (bei höherer Temperatur), Cl_2 andererseits.

Wir fragen nunmehr, wie die in Satz 1 bis 4 zusammengefaßten Tatsachen zu deuten sind. Der Inhalt von Satz 1 und 2 legt die Annahme nahe, daß alle Stoffe, die im *D*- und *W*-Gitter kristallisieren, nicht nur in bezug auf die tetraedrische Lagerung der Atome, sondern auch in bezug auf den Bindungscharakter mit dem Diamanten verwandt sind. Bei letzterem muß man annehmen, daß die Verkettung der Atome zum Riesenmolekül des Kristalls von den vier Außenelektronen besorgt wird, die auf 2_{11}- und 2_{21}-Bahnen umlaufen. Jedes derselben wird, wie das z. B. C. A. Knorr [2]) angenommen hat, außer dem Mutteratom noch ein Nachbaratom umlaufen müssen, so daß im Kristallgefüge schließlich jedes C-Atom von acht Elektronenbahnen umschlungen erscheint. Entsprechendes gilt für Si, Ge, Sn, SiC. Die in diesen Stoffen auftretende, in bezug auf den Mechanismus noch unbekannte Bindungsart wird im folgenden als „Tetraederbindung" bzw. als „tetraedrische Bindung" bezeichnet. Wenn man nun für alle im *D*- und *W*-Typus kristallisierenden Stoffe, z. B. für AlN, BN usw., „Tetraederbindung" annimmt, dann kann man sich den Bindungsvorgang folgendermaßen zerlegt denken: Das Al(B-)-Atom entreißt dem N-Atom das 2_{22}-Elektron, Al hat dann je zwei 3_{11}- und 3_{21}-Elektronen. N hat je zwei 2_{11}- und 2_{21}-Elektronen. Die gebildeten Ionen Al^- und N^+ haben beide „Viererschalen" und gleichen im Bau dem Si- bzw. C-Atom. Sie verketten sich dann in tetraedrischer

[1]) Daß CN sich zu flüchtigem $(CN)_2$ polymerisiert, spielt hier keine Rolle.

[2]) C. A. Knorr, ZS. f. anorg. Chem. **129**, 109, 1923.

Bindung[1]) ebenso wie die Atome im SiC[2]) oder im Diamanten. Die energetischen Verhältnisse bei der Bildung von AlN werden in § 3 besprochen.

Im fertigen AlN, ZnS usw. hat natürlich der Begriff „Viererschale“ ebenso seine Bedeutung verloren wie etwa der Begriff „Achtelschale“, da es keine Atome oder Ionen mit abgeschlossenen Schalen von 4 oder 8 A. El. mehr gibt. Man kann nur sagen, daß bei „tetraedrisch gebundenen“ Atomen jedes Atom mit acht Elektronen und mit vier Nachbaratomen in Beziehung steht, so daß formal im Durchschnitt auf jedes Atom 4 A. El. fallen. Man muß jedoch erwarten, daß sich die Unterschiede in der Ladungsverteilung, z. B. bei Diamant einerseits, bei BeO, BN andererseits, dadurch bemerkbar machen werden, daß die mittleren Verweilzeiten der Bindungselektronen bei den einzelnen Atomen Unterschiede aufweisen. Wenn man z. B. beim Diamanten, bei Si, Ge, Sn annehmen darf, daß die Verweilzeiten der Elektronen infolge des gleichen Baues aller Bausteine des Gitters gleich sind und daß jedem C- (bzw. Si-, Ge-, Sn-) Atom im Mittel vier Elektronen zugehörig sind, so wird man das bei BN, BeO nicht mehr annehmen dürfen, da diese Stoffe zwei Atomarten mit verschiedenen Kernladungen enthalten. Die zeitlich unsymmetrische Elektronenverteilung wird daher bei „tetraedrisch gebundenen“ Verbindungen wie BeO, AlN, ZnS usw. eine Art Aufladung der Bausteine des Gitters zur Folge haben müssen[3]), die jedoch ganz wesensverschieden ist von der bekannten Ionenladung.

---

[1]) In der von G. N. Lewis (Valence and the structure of atoms and molecules 1923) benutzten Schreibweise für Diamant

```
 ..  ..  ..
:C : C : C :
 ..  ..  ..
:C : C : C :
 ..  ..  ..
:C : C : C :
 ..  ..  ..
```

wäre für AlN, ZnS und andere „tetraedrisch“ gebundene Stoffe MX zu schreiben:

```
 ..   ..   ..        ..   ..   ..        ..  ..  ..
:Al : N  : Al :     :Zn : S  : Zn :     :M : X : M :
 ..   ..   ..        ..   ..   ..        ..  ..  ..
:N  : Al : N  :     :S  : Zn : S  :     :X : M : X :
 ..   ..   ..        ..   ..   ..        ..  ..  ..
:Al : N  : Al :     :Zn : S  : Zn :     :M : X : M :
 ..   ..   ..        ..   ..   ..        ..  ..  ..
```

[2]) H. Ott, ZS. f. Kristallogr. **61**, 529, 1925.

[3]) Das piezoelektrische Verhalten von Tetraederflächen der Zinkblende im Zusammenhang mit einer quantitativen Messung von Verschiedenheiten der Löslichkeitsgeschwindigkeiten von (111)- und $(1\bar{1}\bar{1})$-Flächen würde vielleicht eine Entscheidung über den Ladungssinn des Zn erbringen können. Hierzu müßten aber nach freundlichen Ermittelungen von Herrn K. Spangenberg, Kiel, neue Unter-

Für die vorgebrachte Auffassung der „Tetraederbindung" bei allen im *D*- und *W*-Gitter kristallisierenden Substanzen sprechen die folgenden Tatsachen:

Für BeO[1]), AlN[2]), SiC[3]) sind Gitter aus isolierten Ionen $Be^{++}O^{--}$, $Al^{3+}N^{3-}$, $Si^{4+}C^{4-}$ experimentell ausgeschlossen worden; bei AlN ergab zudem die Diskussion von Ott[4]), daß das Röntgenbild mit einem Aufbau aus Al^- und N^+ ebenso gut verträglich ist, wie mit dem Aufbau aus neutralen Atomen.

Bei AgJ (D- und W-Typus) liegt ein Hinweis auf starkes Abweichen des Bindungscharakters von AgF, AgCl, AgBr darin, daß die Reihe der Atomabstände im Gegensatz zu allen anderen Halogeniden vom Bromid zum Jodid fällt.

AgF 2,46; AgCl 2,77; AgBr 2,87; AgJ 2,81 . 10^{-8} cm.

Für die besondere Ähnlichkeit von BN, AlN und BeO mit Diamant und Carborundum spricht auch die hohe Härte aller dieser Stoffe, sowie die Ähnlichkeit des Verlaufs der spezifischen Wärmen, auf die schon Ott[5]) bei C, SiC und Si aufmerksam machte.

Auch Satz 3 kann als Stütze für die vorgebrachte Auffassung gelten.

Die in diesem Satze ausgesprochenen Regeln für das Zustandekommen der polaren Bindungsart der Salze vom NaCl- oder CsCl-Typus und der „tetraedrischen" Bindungsart der Verbindungen vom D- und W-Typus

suchungen angestellt werden, bei denen sowohl die Curieschen Daten (C. R. **91**, B. 384) über das piezoelektrische Verhalten wie die Ph. Hochschildschen (N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. 26, S. 151—213) über die Lösungsgeschwindigkeiten in einwandfreier Weise auf das gleiche Tetraeder zu beziehen wären. Auch eine Entscheidung aus der Ionen- bzw. Molekularrefraktion, die Herr Spangenberg ebenfalls versuchte, ist zurzeit noch nicht möglich.

[1]) Der Wurtzittypus bei BeO wurde nachgewiesen von W. Zachariasen, zitiert nach V. M. Goldschmidt, Norske Vidensk. Akad. Oslo I. Mat.-Nat. Kl. 1925, 7, S. 44; Aminoff, ZS. f. Kristallogr. **62**, 113, 192, 1925; McKeehan, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 270, 1922. — Herr H. Ott stellte auf unsere Anregung hin freundlichst fest, daß die von Aminoff mitgeteilten Intensitäten unvereinbar sind mit dem Aufbau aus den Ionen Be^{++} und O^{--}, daß sie vielmehr hinweisen auf neutrale oder eventuell im umgekehrten Sinne geladene Atome. Den Schluß auf neutrale Atome zieht auch W. Zachariasen l. c.

[2]) H. Ott, ZS. f. Phys. **22**, 201, 1924.

[3]) H. Ott, ZS. f. Kristallogr. **61**, 529, 1925.

[4]) Von den beiden in ZS. f. Phys. l. c. S. 212 angegebenen Grenzen $z = 1{,}8$ und $z = 2{,}3$ entspricht die erstere dem Aufbau aus neutralen Atomen, die letztere den Ionen Al^- und N^+.

[5]) Vgl. ZS. f. Kristallogr.: Über das Gitter des Carborunds. 3. Mitteilung; im Erscheinen.



entsprechen genau den Bedingungen, die Fajans und Joos[1]) für das Zustandekommen der Deformationserscheinungen an Elektronenhüllen aufgestellt haben.

Betrachtet man nämlich z. B. die Reihe:

NaF	MgO	AlN	SiC
NaCl-	NaCl-	W-	D- und W-Typus,

dann kann man sich zunächst alle Verbindungen aus Ionen aufgebaut denken:

$$Na^+F^- \quad Mg^{++}O^{--} \quad Al^{3+}N^{3-} \quad Si^{4+}C^{4-},$$

die sämtlich die Konfiguration des Ne-Atoms aufweisen. Nach den Regeln von Fajans und Joos (l. c.) nimmt nun die deformierende Wirkung des Kations von Na^+ bis Si^{4+} zu, weil die Ladung steigt und der Ionenradius fällt, gleichzeitig nimmt auch die Deformierbarkeit des Anions zu, weil die Ladung steigt und die Größe wächst. Die Folge ist, daß die Deformation der Elektronenhülle des Anions durch das Kation rasch von links nach rechts wächst. Da im MgO die Ionen Mg^{++} und O^{--} festgestellt wurden[2]), im AlN dagegen die Ionen Al^{3+} und N^{3-} ausgeschlossen sind, lassen sich die Tatsachen dahin auffassen, daß im $Al^{3+}N^{3-}$ infolge hoher Deformation des N^{3-} eine „Umklappung" des Bindungsmechanismus unter Abgabe von Energie erfolgt, der zum tetraedrisch gebundenen AlN aus Al^- und N^+ führt. Für das Zustandekommen des Überganges aus einer Bindungsart in die andere wird maßgebend sein, daß der energieärmere Zustand angestrebt wird. Über die obwaltenden energetischen Verhältnisse soll im folgenden § 3 einiges gesagt werden.

Schließlich erscheint auch der in Satz 4 besprochene große Eigenschaftsunterschied zwischen Diamant und N_2 und den anderen in Tabelle 6 aufgeführten Stoffen mit der vorgebrachten Auffassung vereinbar. Man hat anzunehmen, daß alle festen Stoffe „Tetraederbindung" haben, daß jedoch das Überschreiten einer durchschnittlichen Zahl von 4 A. El. pro Atom und das Auftreten von 2_{2_2}-Bahnen die Ursache[3]) für die Nichtexistenz von tetraedrisch gebundenem $[N]_n$, $[CN]_n$ usw. sein muß.

---

[1]) K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1923, ferner K. Fajans, Naturwissensch. **11**, 165, 1923; ZS. f. Kristallogr. **61**, 18, 1925.

[2]) Gerlach und Pauli, l. c.

[3]) Modellmäßig ist das schwer einzusehen, da wir ja den gestaltlichen Unterschied einer 2_{2_1}-Bahn und einer 2_{2_2}-Bahn nicht kennen, vielmehr einstweilen wie in dem Schema des § 1 unter Nr. 6 beide als 2_2-Bahnen deuten müssen.

§ 3. Energetisches. Wir fragen zunächst, warum z. B. Cl–Cl als unpolares zweiatomiges Gas und nicht wie KCl als festes Salz $[Cl^+ Cl^-]$ auftritt. Um diese Frage zu entscheiden, hat man zu berechnen, ob das hypothetische Salz $[Cl^+ Cl^-]$ oder das Gas (Cl–Cl) den energieärmeren Zustand darstellt. Der Weg zu einer solchen Berechnung ist durch den in Fig. 1 enthaltenen Kreisprozeß gegeben, der dem Bornschen nachgebildet ist und in ähnlicher Weise bereits früher[1]) zur Berechnung der Bildungswärme hypothetischer Verbindungen benutzt wurde.

$$\begin{array}{ccc} (Cl - Cl) & \xrightarrow{\Delta} & [Cl^+ Cl^-] \\ \uparrow 2\,D_{Cl} & Q' & \uparrow U \\ (Cl) + (Cl) & \xleftarrow[J_{Cl} - E_{Cl}]{} & (Cl^+) + (Cl^-) \end{array}$$

Fig. 1.

In Fig. 1 links oben wird (Cl_2) unter Aufwendung der Dissoziationswärme $2\,D_{Cl}$ pro Mol in 2 Grammatome Cl übergeführt; 1 Grammatom Cl wird zu Cl^+ ionisiert, wozu die Arbeit J_{Cl} erforderlich ist[2]), 1 Grammatom Cl nimmt die abgespaltenen Elektronen auf und bildet Cl^- unter Abgabe der Elektronenaffinität E_{Cl}. Sodann vereinigen sich Cl^+- und Cl^--Ion zum NaCl-artigen Salz $[Cl^+ Cl^-]$ unter Freimachung der Bornschen Gitterenergie U pro Mol. Es ist nun festzustellen, ob die Größe Δ positiv oder negativ ist, d. h. ob (Cl_2) oder $[Cl^+ Cl^-]$ den energieärmeren Zustand darstellt. Aus Fig. 1 folgt:

$$\Delta = U - J_{Cl} + E_{Cl} - 2\,D_{Cl}.$$

Es wird nun angenommen, daß

$$U \sim U_{KCl},$$

da Cl^+ und K^+ sich bei gleicher Ladung nur dadurch unterscheiden, daß im Cl^+ $(Z = 17)$ zwei 3_{22}-Bahnen unbesetzt, im K^+ $(Z = 19)$ aber besetzt sind. Es folgt.

$$\begin{aligned} \Delta &= U_{KCl} - J_{Cl} + E_{Cl} - 2\,D_{Cl} \\ &= 165 - 304 + 88 - 54 = -105\,\text{kcal.} \end{aligned}$$

Selbst ein erheblicher Fehler bei der Schätzung der Gitterenergie von $[Cl^+ Cl^-]$ kann das Resultat nicht ändern, daß Cl_2 aus energetischen Gründen aus Ionen Cl^+ und Cl^- nicht aufgebaut sein kann, und daß es.

---

[1]) H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, l. c.

[2]) C. A. Mackay, Phil. Mag. **46**, 828, 1923; Phys. Rev. **23**, 553, 1924. K. T. Compton und F. L. Mohler, Critical Potentials. Bull. of the Nat. Res. Counc., Vol. 9, Nr. 48. September 1924.

wenn es einmal entstanden sein sollte, unter Abgabe von 10^2 kcal in das unpolare Gas (Cl_2) übergehen muß.

Ersetzt man in Fig. 1 ein Cl-Atom durch ein K-Atom, so läßt sich durch eine entsprechende Überlegung feststellen, warum KCl als polares Salz [K^+Cl^-] und nicht als (Cl_2)- ähnliches Gas (KCl) auftritt. Man erhält aus dem Kreisprozeß ohne weiteres:

$$\varDelta' = U_{\mathrm{KCl}} - J_{\mathrm{K}} + E_{\mathrm{Cl}} - D_{\mathrm{KCl}},$$

worin $\varDelta'$ die Differenz der Energieinhalte des Salzes [KCl] und des hypothetischen unpolaren (KCl)-Gases, D_{KCl} die Spaltungsarbeit des letzteren in Atome bedeutet. Wir nehmen an, daß D_{KCl} und $2\,D_{\mathrm{Cl}}$ von ähnlicher Größenordnung sind, da der Bindungscharakter als gleich vorausgesetzt wird und die Größe der Partner ähnlich ist, setzen also

$$D_{\mathrm{KCl}} \sim 2\,D_{\mathrm{Cl}}.$$

Damit folgt:

$$\varDelta' = 165 - 99 + 88 - 54 \sim 100\,\mathrm{kcal}.$$

Auch hier kann ein erheblicher Schätzungsfehler bei D_{KCl} das Resultat nicht ändern, daß das feste Salz [KCl] den stabileren Zustand darstellt.

Um näher einzusehen, worauf es beruht, daß einmal das Gas (Cl–Cl), das andere Mal das Salz [K^+Cl^-] den stabileren Zustand darstellt, vergleichen wir die Bildungswärmen Q' von [K^+Cl^-] und [Cl^+Cl^-] aus gasförmigen Atomen. Aus Fig. 1 folgt:

$$\varDelta_{\mathrm{KCl}} - \varDelta_{\mathrm{ClCl}} = Q'_{[\mathrm{KCl}]} - Q'_{[\mathrm{ClCl}]} = J_{\mathrm{Cl}} - J_{\mathrm{K}} = 304 - 99 = 205\,\mathrm{kcal}.$$

Man erkennt, daß die höhere Ablösespannung des 3_{22}-Elektrons vom Cl gegenüber der des 4_{11}-Elektrons vom K der Grund dafür ist, daß die Bildungswärme von [Cl^+Cl^-] weit unter der von [K^+Cl^-] liegt. Noch nicht einzusehen ist dagegen, warum $2\,D_{\mathrm{Cl}} > Q'_{[\mathrm{Cl^+Cl^-}]}$, da eine modellmäßige Erfassung der Cl–Cl-Bindung noch nicht möglich ist.

Sodann fragen wir, ob die Rechnungen entscheiden können, ob das JCl (vgl. § 2, 1) eine nichtpolar oder eine polar aufgebaute Verbindung ist. Wir berechnen dazu die Bildungswärme Q' des polaren Salzes [J^+Cl^-] und vergleichen sie mit der gemessenen Bildungswärme Q des wirklichen JCl. Zur Berechnung nehmen wir ähnlich wie oben an, daß die Gitterenergie des Salzes [J^+Cl^-] annähernd gleich der von CsCl ist, da J^+ und Cs^+ im periodischen System Nachbarn desselben Edelgases sind, beide die Ladung 1 tragen und sich nur dadurch unterscheiden, daß im J^+ zwei 5_{22}-Bahnen nicht besetzt sind. Ersetzt man in Fig. 1 ein Cl- durch



ein J-Atom, so erhält man für die Bildungswärme Q' aus Atomen J und Cl:

$$Q'_{[J^+Cl^-]} = U_{CsCl} - J_J + E_J,$$
$$= 154 - 203 + 82 = +33 \text{ kcal.}$$

Mit $J_J = 230$[1]) folgt $Q' = +6$. Die von J. Thomsen[2]) gemessene Bildungswärme von flüssigem JCl aus [J] fest und $^1/_2(Cl_2)$ beträgt 5,8 kcal; Berthelot[2]) fand 6,8 kcal für die Bildung von festem [JCl]. Für die Schmelzwärme σ des [JCl] werden 2,3 bis 2,6 kcal angegeben, die Verdampfungswärme λ ist aus dem Siedepunkt 97 bis 101° auf 8 kcal zu schätzen. Die Sublimationswärme von [J] beträgt 7,5 kcal, $D_{Cl} = 27$, $D_J = 18$ kcal. Mit diesen Daten folgt für die experimentelle Bildungswärme Q des festen [JCl] aus Halogenatomen:

$$(J) + (Cl) = [JCl] + 59{,}3 \text{ (bis } 60{,}8) \text{ kcal.}$$

Das polare Salz $[J^+Cl^-]$ muß hiernach in die tatsächlich auftretende Verbindung [JCl] unter Abgabe von $Q - Q' =$ etwa 30 kcal[3]) übergehen. Man kann dieses Ergebnis dadurch prüfen, daß man unter Annahme nichtpolarer Bindung, wie sie in Cl–Cl vorliegt, rückwärts die Dissoziationswärme D_{JCl} für gasförmiges (JCl) berechnet und mit den entsprechenden Größen für Cl_2 und J_2 vergleicht.

$$D_{JCl} = Q'_{[JCl]} - \sigma - \lambda = 59{,}3 - 2{,}5 - 8 = 48{,}8 \text{ kcal.}$$

Dieser Wert 49 kcal für die Dissoziationswärme des (JCl) liegt gut zwischen den Zahlen für Cl_2 und J_2, die 54 bzw. 36 kcal lauten. Das Ergebnis der Rechnung spricht also entschieden gegen Annahme einer polaren Verbindung $[J^+Cl^-]$ und für Cl_2-artige nichtpolare Bindung. Das ist in Übereinstimmung damit, daß JCl auch in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen Cl_2 und J_2 und weitab etwa von CsCl steht[4]).

Im Hinblick auf den Inhalt des § 2 wäre es schließlich wünschenswert, daß man auch bei Stoffen wie BeO, BN, AlN, SiC usw. die energetischen Verhältnisse überblicken könnte. Man müßte hierzu wieder feststellen, bei welchem Bindungstypus, dem polaren Salze oder dem „tetraedrisch“ verbundenen Stoffe, der energieärmere Zustand vorliegt.

---

[1]) J_J gibt Mackay, l. c., mit 230 kcal an. H. D. Smyth und K. T. Compton, Phys. Rev. **16**, 501, 1920, geben 203 kcal an.

[2]) Die Daten sind den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

[3]) Mit $Q' = 6$ folgt $Q - Q' = 54$ kcal.

[4]) Vgl. etwa Abeggs Handbuch der anorg. Chemie, IV, 2, S. 465 ff.



In Fig. 2 ist ein Kreisprozeß angegeben, aus dem man für den Fall des bereits besprochenen AlN (§ 2) alle Einzelheiten ablesen kann.

Q_D
$[Al] + {}^1/_2 (N_2)$ → $[AlN]_{Diam.}$
Q_J $4y$ Δ
S_{Al} D_N $(Al^-) + (N^+)$ $[Al^{3+}N^{3-}]$
U
$E_{Al} - J_N$
$(Al) + (N)$ ← $(Al^{3+}) + (N^{3-})$
$J_{Al} - E_N$

Fig. 2.

Hierin bedeuten, bezogen auf 1 g-Atom bzw. 1 Mol:

Q_D die Bildungswärme der existierenden diamantartigen Verbindung aus den Elementen.

Q_J die Bildungswärme, U die Gitterenergie — des hypothetischen Salzes $[Al^{3+}N^{3-}]$.

$4y$ die Arbeit zur Trennung der vier tetraedrisch gelagerten Bindungen[1]) des AlN in Ionen Al^- und N^+.

Δ die Differenz der Energieinhalte von $[AlN]_{Diam.}$ und $[Al^{3+}N^{3-}]$.

S_{Al} die Sublimationswärme des [Al].

D_N die Dissoziationswärme des (N_2) pro g-Atom.

J_{Al} die Arbeit zur Ablösung der drei Valenzelektronen des Al.

J_N die Ablösearbeit für ein Elektron des N-Atoms.

E_{Al} die Elektronenaffinität des Al für die Aufnahme von 1 Elektr.

E_N „ „ „ N „ „ „ „ 3 „

Aus dem Kreisprozeß Fig. 2 ist abzulesen:

$$\begin{aligned} \Delta &= Q_D - Q_J, \\ Q_D &= 4y + E_{Al} - J_N - S_{Al} - D_N, \\ Q_J &= U - J_{Al} + E_N - S_{Al} - D_N, \\ \Delta &= 4y + E_{Al} - J_N - U + J_{Al} - E_N. \end{aligned}$$

Die Bedingung dafür, daß Δ positiv wird, d. h., daß das polare Salz $[Al^{3+}N^{3-}]$ in das $[AlN]_{Diam.}$ übergeht, lautet:

$$Q_D > Q_J;\quad 4y + E_{Al} - J_N > U - J_{Al} + E_N.$$

Da von diesen Größen y, E_{Al}, U und E_N unbekannt und nur größenordnungsmäßig zu schätzen sind, ist es noch nicht möglich, das Nichtauftreten von $[Al^{3+}N^{3-}]$ auch zahlenmäßig einzusehen.

Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.

München, Inst. f. theoret. Physik d. Univ., November 1925.

[1]) Vgl. K. Fajans, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 643, 1920.

Über ein verbessertes Ultrarot-Spektrometer und über einen Universal-Spektrographen mit Glas- und Quarzoptik.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1926.)

Es wird beschrieben: 1. Ein nach Vorschlägen von Prof. C. Schäfer konstruiertes Ultrarot-Spektrometer für Messungen bis etwa 15 μ, bei dem a) zur Verdopplung der Dispersion auch zwei Prismen angewendet werden können, bei dem b) die Drehung des Dispersionssystems durch eine „Schraube ohne Ende“ mit großer Teiltrommel erfolgt und bei welchem c) neuartige symmetrische Spalte zur Anwendung gelangen. 2. Ein Universal-Spektrograph mit Glas- und Quarzoptik für Aufnahmen vom Rot (etwa 700 mμ) bis zum Ultraviolett von 200 mμ, wobei die Prismen schnell und sicher gegeneinander ausgewechselt werden können und als Objektive für beide Fälle Quarzlinsen dienen.

1. Ultrarot-Spektrometer.

Ebenso wie bei dem bekannten Rubensschen Ultrarot-Spektrometer handelt es sich hier um ein festarmiges Spektrometer, bei dem also die Spiegelfernrohre während der Messungen feststehen und das Dispersionssystem gedreht wird.

Das Dispersionssystem besteht aus einem oder zwei Steinsalzprismen[1]) P_1 und P_2 von 60° mit Wadsworth-Spiegel W. Der Übergang von einem zu zwei Prismen vollzieht sich rasch und einfach.

Die Drehung des Dispersionssystems weicht wesentlich und vorteilhaft von den bisherigen Konstruktionen ab. Der sonst übliche Kreis mit Nonius ist durch eine „Schraube ohne Ende“, ähnlich wie bei Teilmaschinen, ersetzt. Eine Umdrehung der Schraube entspricht einem Grad. Die Grade sind zur Ablesung der vollen Schraubenumdrehungen auf dem Kreisbogenstück K aufgetragen. Auf der Schraube sitzt eine etwa 8 cm große, in 120 Teile geteilte Trommel T, so daß man 30″ direkt ablesen kann. Ein 30″-Intervall ist 2,5 mm groß, die Ablesung ist also sehr bequem und zuverlässig und eine Lupe (wie bei Nonienablesung) ist

[1]) Wenn besonderer Wert auf Untersuchungen von der Grenze des sichtbaren Rot bis etwa 4 μ gelegt wird, dann empfiehlt sich wegen der höheren Lichtdurchlässigkeit ein Quarz-Prisma.



nicht erforderlich. Diese Einrichtung zur Drehung des Dispersionssystems und die neue Art der Ablesung wurde deshalb gewählt, weil bei exakten Messungen im langwelligen Gebiet die Wärmeausstrahlungen des Körpers schädlich sein können und für diese Fälle die Ablesung der Drehungswinkel aus einer gewissen Entfernung mit Hilfe eines Fernrohres erfolgen kann. Eventuell kann auch für die Drehung des Dispersionssystems aus größerer Entfernung eine biegsame Welle zum Aufklemmen auf den Drehknopf der Trommel T beigegeben werden. Die „Schraube ohne Ende" kann im Augenblick durch einen Hebel mit Gegenfeder bei a ausgeschaltet und das Dispersionssystem für die erste Einstellung usw. freihändig gedreht werden.

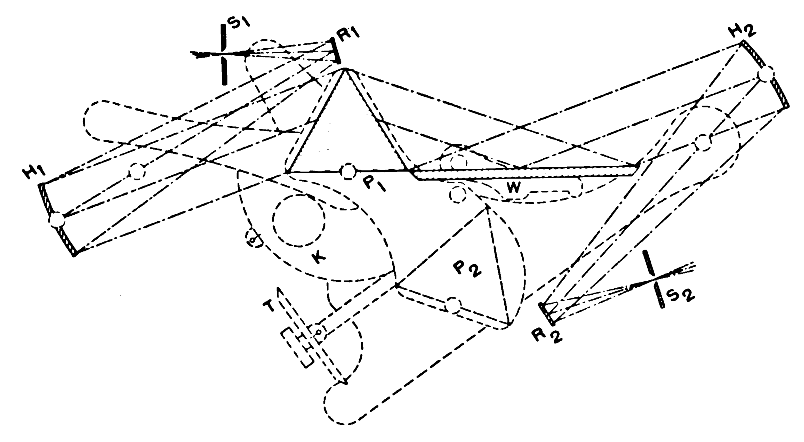


Fig. 1. Ultrarot-Spektrometer: Schematische Darstellung der Anordnung beim Gebrauch des Instrumentes mit einem Prisma (P_1). Das Prisma P_2 liegt außerhalb des Strahlenganges.

Ebenso kann nach Lösen eines Ringes (in den Figuren nicht ersichtbar) unter dem Kreisbogenstück K das Kreisbogenstück noch allein gedreht werden.

Als Fernrohre dienen Spiegelfernrohre mit den Konkavspiegeln H_1 und H_2 von $f = 35$ cm und 6 cm Durchmesser. Als Konkavspiegel können Glasspiegel mit Oberflächenversilberung, Nickelspiegel durch Kathodenzerstäubung hergestellt, und Stahlspiegel verwendet werden. Sowohl die Hohlspiegel als auch der Planspiegel W sind in zwei zueinander senkrechten Richtungen nach Art des im Lehrbuch der praktischen Physik von F. Kohlrausch, 14. Aufl., S. 277 vorgeschlagenen Prismatisches justierbar. Diese Art der Justierung ist (weil sie in zwei zueinander senkrechten Richtungen erfolgt) vorteilhafter als die bisher gebräuchliche mit zwei Schrauben und einer Gegenfeder.

Damit der bei schräg stehenden Hohlspiegeln bedingte Astigmatismus möglichst gering wird, schließen der einfallende und austretende Strahl einen tunlichst kleinen Winkel ein. Zu diesem Zweck sind die Fernrohre gebrochen, wie es die schematische Darstellung (Fig. 1 und 3) zeigt. Vom Eintrittsspalt S_1 fällt das Licht unter kleinem Winkel auf einen kleinen Planspiegel R_1, wird von diesem nach dem Hohlspiegel H_1 und von diesem dann nach dem Prisma P_1 reflektiert. Nach dem Durchtritt durch das

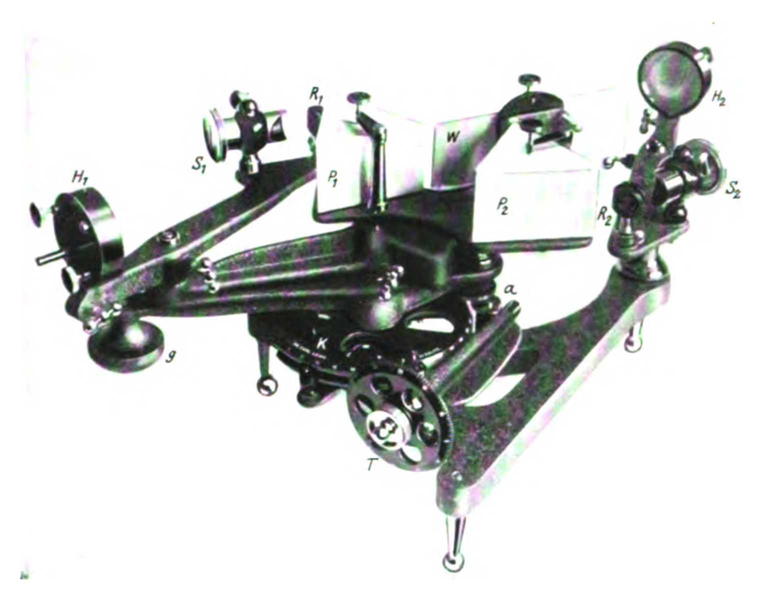


Fig. 2.
Ultrarot-Spektrometer: Gesamtansicht des Instrumentes bei Anwendung von einem Prisma (P_1).

Prisma oder durch die Prismen erfolgt der Strahlenverlauf umgekehrt wie zuvor.

Die Spalte S_1 und S_2 sind drehbar und klemmbar und für die genaue Fokussierung in kurze Hülsen einsteckbar und in diesen verschiebbar. In ihrer Form weichen diese Spalte merklich und vorteilhaft von den bisherigen ab; sie sind symmetrisch und haben auch eine Einrichtung zur symmetrischen Höhenbegrenzung. Die größte Öffnung (Breite) beträgt 3 mm, die größte Höhe 2 cm. Beide Einstellungen geschehen weder freihändig noch durch Schrauben, sondern durch zwei geränderte drehbare Ringe; Breite und Höhe sind an einer Teilung auf dem zylindrischen Rand der Spalte ablesbar.

Die Anordnung des Instrumentes bei Gebrauch desselben mit einem Prisma und mit zwei Prismen zeigen die Fig. 1 bis 4. Die Fig. 1 und 3 veranschaulichen den Strahlengang und die Stellung der Spiegelarme, der Prismen und des Wadsworth-Spiegels usw. S_1 und S_2 sind die Spalte, R_1 und R_2 die Reflexionsspiegel, H_1 und H_2 die Hohlspiegel, P_1 und P_2 die beiden Prismen, W der Wadsworth-Spiegel, T die Schraubentrommel der Meßschraube und K der Kreisbogen. Die in den Fig. 1 und 3 an-

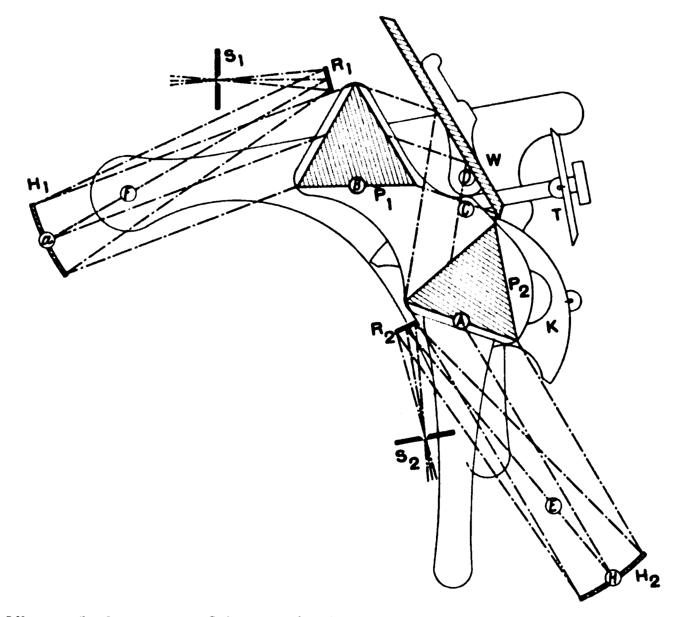


Fig. 3. Ultrarot-Spektrometer: Schematische Darstellung der Anordnung beim Gebrauch des Instrumentes mit zwei Prismen P_1 und P_2.

gedeuteten kleinen Kreise (in Fig. 3 = a, F, B, D, C, A, E, H) sind die Drehungsmittelpunkte der Hohlspiegel H_1 und H_2, der Drehungsarme für die Hohlspiegel, der Prismen P_1 und P_2 des Wadsworth-Spiegels W und des an dem Kreisbogen K sitzenden und mittels der Schraube T drehbaren Prismatisches. Alle diese Drehungen sind klemmbar.

Dieses Ultrarot-Spektrometer wird auch in etwas vereinfachter Form, für ein Prisma eingerichtet, hergestellt. Die Fernrohre sind dabei nicht „gebrochen", sondern geradlinig. Im übrigen ist der Aufbau dieses vereinfachten Instrumentes der gleiche.

Die Dispersion eines Steinsalz-Prisma von 60° beträgt:

a) von C (656 mμ) — H (396,8 mμ) = 2° 38′,

b) von H_1 — 15 μ = etwa 7° 50′.

2. Universal-Spektrograph für das Gebiet von 200 $m\mu$ bis zum Rot.

Einleitung. Die allgemein gebräuchlichen Spektrographen sind entweder Apparate mit Glasoptik für das sichtbare Gebiet oder Apparate mit Quarzoptik für das U. V.-Gebiet. Spektrographen für beide Gebiete ohne sonderliche Umgestaltungen und Neujustierungen sind mir nicht bekannt. Mehrfachen Anregungen folgend, Quarzspektrographen auch für das sichtbare Gebiet verwenden zu können, bin ich der Konstruktion eines solchen Apparates, den die Fig. 5 zeigt, näher getreten. Die Kon-

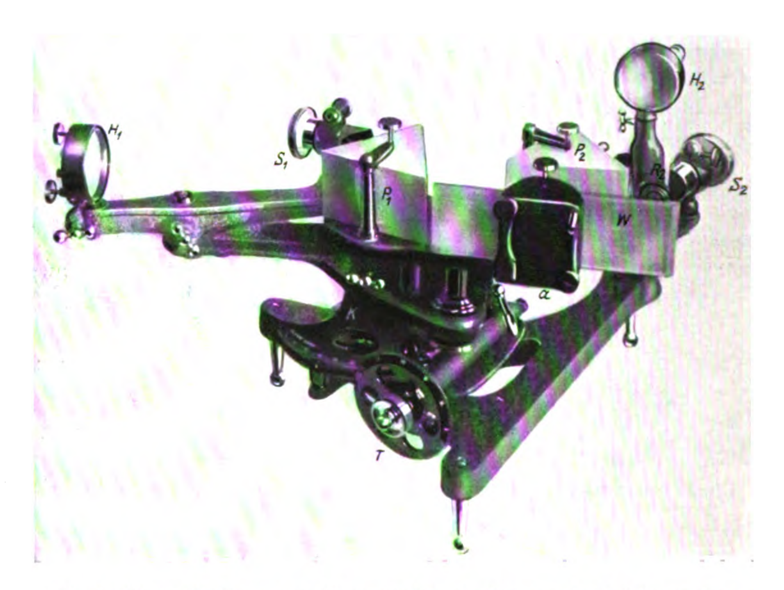


Fig. 4. Ultrarot-Spektrometer: Gesamtansicht des Instrumentes bei Anwendung von zwei Prismen (P_1 und P_2).

struktion dieses Apparates nimmt gleichzeitig auch auf eine weitergehende Verwendung Rücksicht. So wünscht man z. B. heute auch Substanzen der verschiedensten Art auf ihr Verhalten in den verschiedenen Spektralregionen subjektiv untersuchen und auch mit Thermosäule meßbar verfolgen zu können. (Hierüber wird am Schlusse dieser Mitteilungen noch die Rede sein.)

Die gebräuchlichen mit Glas- oder Quarzoptik eingerichteten Apparate lassen sich aus verschiedenen Gründen für beide Zwecke nicht gut ver-

einigen. Bei den Glasapparaten werden zumeist achromatische Objektive verwendet, bei denen dann die Platte (Negativ) senkrecht oder nahezu senkrecht zur Linsenachse der Kamera steht. Bei Quarzapparaten hingegen kommen nur einfache Linsen als Objektive zur Anwendung, die eine sehr starke Neigung der Platte zur Linsenachse bedingen. Dieser Winkel zwischen Linsenachse und Platte beträgt etwa 27°.

Die Vereinigung beider Apparate führte ich folgendermaßen aus: Als Objektive kommen für alle Fälle nur Quarzobjektive in Frage. Sollen die Objektive zu Aufnahmen im sichtbaren Gebiet gebraucht werden, dann werden sie in ihren Rohren durch einen einfachen Handgriff bis zum An-

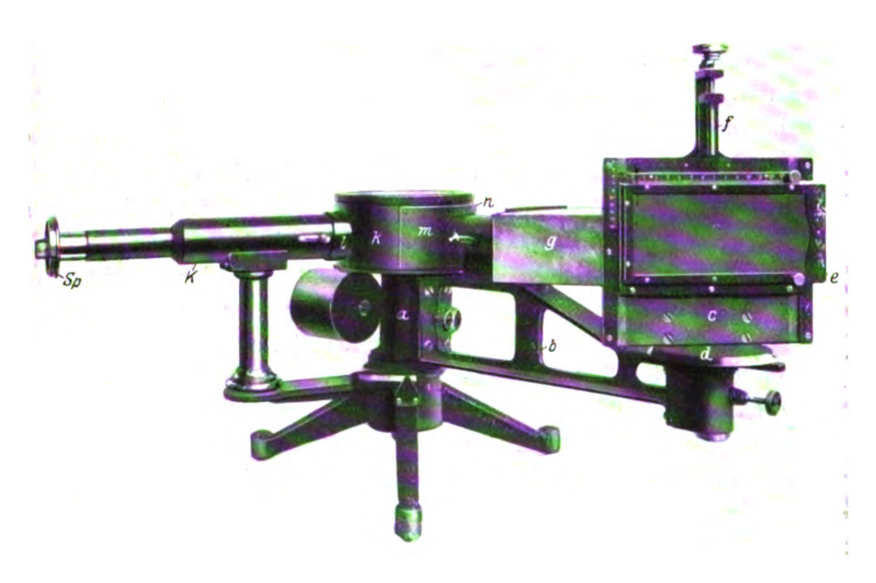


Fig. 5.
Universal-Spektrograph mit Glas- und Quarzoptik für das Gebiet von 700 bis 200 mμ.

schlag in der Richtung des Prismas (durch *G* gekennzeichnet) verschoben, so daß ihr Abstand vom Spalt und von der Plattenmitte ihrer Brennweite etwa für *F* entspricht. Für Aufnahmen im Ultraviolett werden sie in der Richtung Spalt—Platte bis zu einem Anschlag (durch *Q* gekennzeichnet) in jene Stellung gebracht, in welcher der Abstand der Linsen gleich ihrer Brennweite für etwa 275 mμ ist. Dieses Gebiet liegt dann ungefähr in der Plattenmitte.

Die beiden Prismen aus Glas und aus Quarz sitzen je auf einem besonderen Tisch, mit dem sie auswechselbar und genau orientiert in das Prismengehäuse eingesetzt werden können.

Wegen der verschiedenen Ablenkung des Glas- und des Quarzprismas muß auch in beiden Fällen der Winkel zwischen Kollimator- und Kameraachse verschieden sein. Dazu ist der die Kamera tragende Arm um den entsprechenden Betrag schwenkbar. Die Winkel sind an einem Bogenstück abzulesen, außerdem werden beide Stellungen durch Anschläge markiert. Schließlich ist es auch noch nötig, die Kamera selbst zu schwenken, denn der Winkel zwischen Linsenachse und Platte ist in beiden Fällen auch verschieden. Im sichtbaren Gebiet sind die Fokusdifferenzen der Objektive weniger groß wie im U. V.-Gebiet. Deshalb ist die Neigung der Platte zur Linsenachse bei Aufnahmen im sichtbaren Gebiet kleiner wie im U. V.-Gebiet. Die Kamera kann deshalb um eine vertikale Achse gedreht und die Winkel können an einer Gradteilung abgelesen werden.

Beschreibung. Auf einem mit dem Dreifuß verbundenen Arm sitzt der Spaltkollimator *K* mit dem Mikrometerspalt *Sp*, dessen Teiltrommel 0,01 mm angibt. Vor dem Spalt befindet sich ein Schlitten mit keilförmiger Öffnung, mit dem man nach Belieben den Spalt von 0 bis 10 mm Höhe begrenzen kann. Das ist besonders wichtig bei größeren Versuchsreihen in Verbindung mit der vertikal verschiebbaren Platte. Um eine mit dem Dreifuß fest verbundene konische Achse dreht sich die Buchse *a*. An dieser sitzt der Träger *b* für die Kamera *c*, ausbalanciert durch ein Gegengewicht. Am Ende des Trägers *b* sitzt eine Buchse, in welcher sich eine konische Achse mit dem Teilkreis *d* drehen läßt. Dieser trägt die drehbare Kassettenlaufbahn. Fallen Index und der 90°-Strich der Teilung *d* zusammen, dann steht die Platte normal zur Linsenachse.

Die Kassette ist für ein Plattenformat von 6 × 13 cm eingerichtet; sie ist nicht direkt in den Kassettenhalter einlegbar oder einschiebbar, sondern unter Vermittlung einer zwischen zwei Kulissen in die Kassetten-Laufbahn einschiebbaren Platte *e*. Auf die Gründe hierfür kommen später noch zu sprechen.

Für Reihenaufnahmen kann die Platte vertikal (in der Richtung der Spektrallinien) durch die Schraube *f* mit 3 bzw. 6 mm Steigung verschoben werden. In den Mantel der Schraubentrommel sind zwei um 180° voneinander entfernte Kerben eingeschnitten, in welche ein federnder Zahn einfällt und so jede halbe Umdrehung, die einer Verschiebung der Platte von 1,5 bzw. 3 mm entspricht, anzeigt. Die Schraubenumdrehungen

bzw. die Anzahl der Aufnahmen werden an einer Teilung auf der einen Kulisse der Kassettenlaufbahn abgelesen.

Mit der Rückseite des um eine vertikale Achse drehbaren Kassettenträgers ist ein oben und unten verschlossenes Gehäuse *g* verbunden, welches von dem am Objektivrohr befestigten kreisförmigen Mantel so umschlossen wird, daß sich zwischen beiden noch ein geringer gleichmäßiger Spielraum befindet. Ein lichtdichter Abschluß zwischen beiden einander zugekehrten Mantelflächen ist durch einen auf der einen Innenfläche befestigten Samtstreifen usw. hergestellt. In dem Zylindermantel des Gehäuses *g* befinden sich zwei runde Öffnungen, die eine zum Gebrauch bei Aufnahmen mit dem Glasprisma, die andere zum Gebrauch beim Arbeitend mit dem Quarzprisma bestimmt. Durch eine mit einem Drehknopf (in der Figur nicht sichtbar) verbundene Klappe läßt sich je nach Bedarf die eine oder andere Öffnung verschließen, wobei die Buchstaben *G* (Glas) und *Q* (Quarz) die Stellung der Verschlußklappe angeben[1]).

Bezüglich der Einrichtung beider Objektive ist bereits einleitend das Nähere gesagt. Die Objektive haben für Na-Licht eine Brennweite von 30 cm bei einer freien Öffnung von 40 mm (1:7,5); das Öffnungs-Verhältnis kann indes maximal auf 1:5 erhöht werden.

Das jeweils erforderliche Prisma ist von einer Verdunklungseinrichtung umgeben, die es gestattet, die photographischen Arbeiten im beleuchteten Raum auszuführen. Diese Einrichtung gestattet gleichzeitig, die Linsenachse der Kamera mit der des Kollimators unter beliebige Inzidenzwinkel zu bringen. Über die untere feste Platte des Prismatisches ist zentral die geschwärzte Hülse *k* gesetzt; diese trägt links (bei *l*) einen rohrartigen Fortsatz, über welchen sich eine vor dem Kollimatorobjektiv befindliche Röhre steckt. Über der Hülse *k* ist drehbar ein Bogenstück *m* eingesetzt, über dessen rechts befindlichen Rohransatz (bei *n*) sich die vor dem Kameraobjektiv angebrachte Röhre stülpt. Bei der Drehung der Kamera *c* um die zentrale Achse folgt die Hülse *m* den Bewegungen des Trägerarmes. Zu diesem Zweck befindet sich in der Hülse *k* ein länglicher Ausbruch. Über die Verdunklungskappe stülpt sich ein Deckel.

---

[1]) In der ZS. f. Instrkde. **17**, 322, 1897, und **18**, 325, 1898, habe ich seinerzeit die ersten, nach Vorschlägen von Dr. V. Schumann ausgeführten Quarzspektrographen beschrieben. Jene Apparate besaßen auch bereits einen drehbaren Kassettenträger. Diese Konstruktion ließ sich aber bei diesem neuen Apparat nicht anwenden, weil sie eben nur auf die Verwendung der Apparate als Spektrographen Rücksicht nahm. Außer der Kassette ließen sich in der Kamera andere Vorrichtungen, wie sie heute erwünscht sind, nicht anbringen.

Um auch Koinzidenzaufnahmen mit dem Apparat ausführen zu können, kann ein Blendschieber nach Art der Fig. 6, welcher vor dem Spalt an Stelle des eingangs erwähnten Blendschiebers einschiebbar ist, beigegeben werden. Steht der Schieber in der Richtung O über dem Spalt, dann erfolgt die Aufnahme eines Spektrums, von dem die Wellenlängen der wichtigsten Linien bekannt sind, und wir erhalten auf der Platte das Spektrum O_1. Sodann verschiebt man den Schieber, daß die Richtung V über dem Spalt liegt und macht in dieser Stellung die zwei Vergleichsaufnahmen V_1 und V_2, wobei das eine Vergleichsspektrum dicht über, das andere dicht unter dem „Original"-Spektrum O_1 liegt, so daß die Wellenlängen des Vergleichsspektrums mit Sicherheit ermittelt werden können[1]).

Die Länge der Spektren beträgt mit Glas- und Quarzoptik: a) im sichtbaren Gebiet von 580 bis 360 mμ = etwa 6.5 cm, wobei die

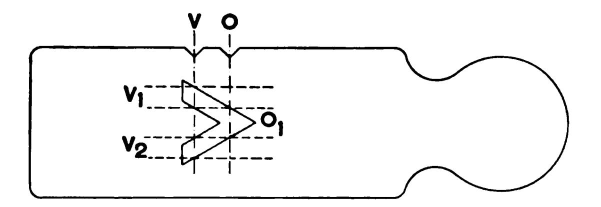


Fig. 6. Vorrichtung am Spalt für Koinzidenzaufnahmen.

Cd-Linie Nr. 9 = 360,8 mμ bei etwas längerer Belichtung deutlich auf der Platte zu erkennen ist; b) im U.V.-Gebiet von 500 bis 200 mμ = etwa 9 cm.

Verwendung des Apparates für andere Zwecke. Auf der durch die Schraube f vertikal zu bewegenden Kassettenlaufbahn befinden sich zwei Kulissen, in welche sich (wie eingangs erwähnt) eine Metallplatte e einschiebt, welche die Kassette trägt. Die obere Kulisse dieser Metallplatte ist mit einer Millimeter- oder Wellenlängenteilung versehen. An Stelle dieser die Kassette tragenden Metallplatte lassen sich nun andere ähnliche Metallplatten, die oben einen verstellbaren Index tragen, einschieben, auf denen nun je nach Bedarf eine Thermosäule oder Küvetten, Röhren u. dgl. zur Untersuchung von Substanzen, befestigt werden können. Handelt es sich dabei um phosphoreszierende

[1]) Durch Vertikalverschieben der Platte können zuverlässige Koinzidenzaufnahmen nicht gemacht werden, weil nicht anzunehmen ist, daß sich der die Platte tragende Schlitten mit der erforderlichen Genauigkeit parallel des Spaltes bzw. der Spektrallinien verschiebt.

Substanzen, dann ist es nötig, diese Substanzen durch eine der beiden Öffnungen in dem Lichtschutzkasten *g* von der Hinterseite der Kamera her zu beobachten[1]. Als Lichtquelle benutzt man für diese letzteren Arbeiten in Ermangelung eines kontinuierlichen Spektrums im U. V.-Gebiet das Eisenlicht, entweder die Eisenbogenlampe oder eine gewöhnliche Bogenlampe mit eisenpräparierter Positivkohle.

Schließlich sei für die Aufnahme von Absorptionsspektren noch eine Einrichtung erwähnt, die sich zwischen Lichtquelle und Spalt befindet. Es handelt sich dabei um eine ähnliche Beleuchtungseinrichtung, wie sie F. Martens für das Spektrometer König-Martens angegeben hat. Fig. 7 gibt eine schematische Darstellung der von Dr. H. Schulz

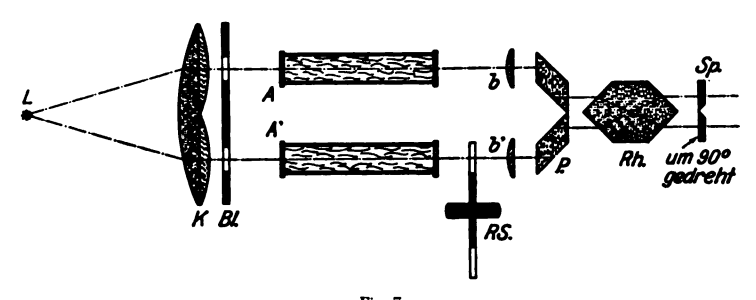


Fig. 7.
Beleuchtungseinrichtung mit Quarzoptik für die Aufnahme von Absorptionsspektren usw.

(Göttingen) vorgeschlagenen Anordnung. *L* ist die Lichtquelle (Eisenlichtbogen usw.), *K* das aus drei Quarzlinsen bestehende Kondensorsystem. Das erste Glied dieses Kondensors (die größere der drei Linsen) steht um ihre Brennweite von *L* entfernt. Die beiden kleineren Linsen machen die Strahlen parallel. Durch die nach den Linsen folgende Doppelblende *Bl* werden dann zwei vollkommen identische parallele Strahlenbündel im Abstand von 3 cm erhalten, in deren Weg die Absorptionsgefäße (Küvetten) *A* zu stellen sind. Sodann folgt der rotierende Sektor *S* zur meßbaren Schwächung des einen (unteren) Strahlenbündels.

Durch die gleichfalls aus Quarz gefertigten beiden Parallelepipede *P* und den Rhombus *Rh* werden dann die beiden Strahlenbündel derart zusammengebracht, daß wir im Spektrographen ein Bild der beiden Spektra

[1]) Vgl. z. B. Erich Tiede und Arthur Schlede, Über mit seltenen Erdmetallen aktivierte Magnesiumsulfidphosphate, Experimentalstudie, Ann. d. Phys. (4) **67**, 573—580, 1922.



dicht übereinander erhalten. Vor den Parallelepipeden P, und mit deren Fassung verbunden, befinden sich noch zwei Quarzlinsen b und b_1, um die beiden Strahlenbündel, und zwar jedes für sich, konvergent zu machen. Diese Linsen sitzen in einer gemeinsam verschiebbaren Doppel-Röhre, die eine Wellenlängenteilung (200, 250, 300, 350, 400 und 500 mμ) trägt, so daß man sie für die betreffende Lichtart, die für den Versuch benutzt werden soll, auch fokussieren kann.

Befestigt werden die einzelnen Teile dieser Einrichtung auf einer optischen Bank unter Vermittlung der bekannten Reiter.

Im Anschluß an die vorstehende Beschreibung des Universal-Spektrographen möge noch eine von Dr. Wetthauer (Physikalisch-Technische

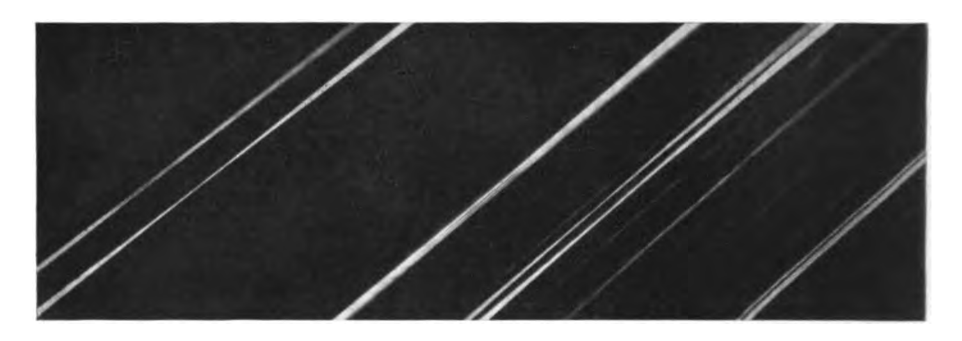


Fig. 8.
Hg-Spektrogramm, aufgenommen mittels der Wetthauerschen Einrichtung.
Flintglasprisma 60°, plankonvexe Kameralinse von $f = 60$ cm.

Reichsanstalt, Charlottenburg) ersonnene neuere Einrichtung kurz besprochen werden, die es gestattet, in einer sehr einfachen und sinnreichen Art jeden Spektrographen auf seine Leistungsfähigkeit und seine Justierung zu prüfen. Wetthauer verwendet zu diesem Zweck eine gegen die Horizontale zur Linsenachse stark geneigte photographische Platte (Negativ). Macht man nun mit Hilfe dieser Platte eine Aufnahme, dann werden auf der Platte naturgemäß sehr lange Spaltbilder bzw. Spektren mit sehr langen Linien entstehen. Die auf diese Weise erhaltenen Spaltbilder oder Spektrallinien sind nicht auf ihrer ganzen Länge gleich breit und haben ihre schmalste Stelle (höchste Schärfe) dort, wo die Schicht der photographischen Platte bei der Aufnahme den Ort des Spaltbildes für die betreffende Wellenlänge schnitt. Verbindet man alle diese Punkte höchster

Schärfe miteinander, so wird z. B. in den Fällen, in denen — wie bei Quarzspektrographen — nicht achromatische Linsen angewendet werden, die Verbindungslinie keine Gerade, sondern ein Bogen sein.

Auf der gegen die Horizontale geneigten Platte wird man auch sofort erkennen, ob die sonst vertikal stehende Platte den richtigen Winkel mit der Linsenachse bildet. Ferner gibt eine solche Aufnahme sehr augenfällig Aufschluß über das Auflösungsvermögen des betreffenden Spektrographen, und die Aufnahme zeigt auch sofort, was der Apparat im Höchstfalle an Definition zu leisten vermag und wie die Justierung durchgeführt ist oder wie sie durchgeführt werden muß.

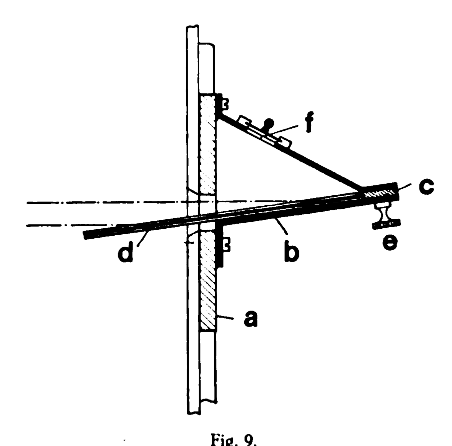


Fig. 9.
Wetthauersche Kassetteneinrichtung für Spektrographen.

Fig. 8 zeigt eine von Dr. Wetthauer mit einem Spektrographen, dessen plankonvexe Kameralinse eine Brennweite von 60 cm hatte, gemachte Aufnahme, während Fig. 9 die Anordnung der Wetthauerschen Einrichtung veranschaulicht. *a* ist eine Platte, die an Stelle der Kassette oder der Kassettengrundplatte in die Kamera oder Kassettenlaufbahn eingeschoben werden kann. Auf *a* sitzt die zur Horizontalen stark geneigte Platte *b*, welche die zwei Kulissen *c* für die Kassette *d* trägt. Die Kassette kann, nachdem sie bis zu einem Anschlag eingeschoben ist, durch die Schraube *e* festgeklemmt werden. Über der Kassette *d* befindet sich ein Lichtschutzkasten *f*, der durch Samt oder Plüsch gegen die Kassette abgedichtet ist. Es empfiehlt sich, bei Aufnahmen dieser Art den Spalt auf 2 bis 3 mm Höhe abzublenden.

Auf jede Platte können zwei Aufnahmen — eventuell mit verschiedener Belichtungsdauer — gemacht werden. Nachdem die erste Aufnahme gemacht ist, muß die Platte in der Kassette herumgedreht werden, um die zweite Aufnahme zu machen.

Zur Einstellung und Beobachtung des Spektrums kann in die Kassette an Stelle der Platte ein weißer Karton eingelegt werden. Die Beobachtung erfolgt dann von oben durch eine verschließbare Öffnung (bei *f*) in dem Lichtschutzgehäuse über der Kassette.

Zur Mechanik der Lichtquanten.

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1926.)

Es wird hier angenommen, daß ein Lichtquant immer mit konstanter Geschwindigkeit sich bewegt, und zwar — unter Einwirkung einer Kraft — nach der Differentialgleichung: $\frac{h}{c}\frac{d\nu}{dt} = F$. Es wird von diesem Standpunkt aus eine quantitative Erklärung der Absorption und Emission des Lichtes gegeben, die mit den Zusammenstößen Lichtquant—Elektron verknüpft ist. Zuletzt wird die Theorie der Lichtablenkung im Gravitationsfeld angewandt.

W. S. Fedoroff und ich[1]) zeigten, daß die Verallgemeinerung der Prinzipien der klassischen Mechanik unter anderem zu folgendem Falle der Bewegung des materiellen Punktes

$$c\frac{dm}{dt} = F_t \qquad (1)$$

führt. Hier ist c die Grenzgeschwindigkeit, m die Masse des materiellen Punktes, F_t die tangentiale Kraftkomponente. Die Formel (1) besagt folgendes: wenn auf einen mit Grenzgeschwindigkeit sich bewegenden materiellen Punkt eine Kraft einzuwirken beginnt, so ändert sie die Masse des materiellen Punktes m, nicht aber den absoluten Wert seiner Geschwindigkeit.

In meinen weiteren Ausführungen nehme ich an, daß die Zustandsbewegung des Lichtquants der Gleichung (1) gehorcht, wobei ich die Grenzgeschwindigkeit c der des Lichtes im luftleeren Raume gleichsetzte.

Das Lichtquant hat die Energie $h\nu$. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie können wir schreiben:

$$F_t c\,dt = h\,d\nu.$$

Ein Vergleich mit der Formel (1) ergibt:

$$c^2 dm = h\,d\nu.$$

Hieraus und aus der Annahme, daß der Masse $m = 0$ die Energie $E = 0$ entspricht, folgt

$$c^2 m = h\nu, \qquad m = \frac{h\nu}{c^2}.$$

Somit bekommen wir den Impuls des Lichtquants:

$$mc = \frac{h\nu}{c}.$$

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **32**, 664, 1925; **34**, 402, 1925.

Zuerst will ich mich auf die sehr interessante Arbeit von Ornstein und Burger[1]) beziehen, die vom elastischen Zusammenstoß des Lichtquants mit dem Elektron handelt. Während dieses Zusammenstoßes geht der Lichtquantenimpuls $\frac{h\nu}{c}$ in $\frac{h\nu'}{c}$ über. Wenn die Dauer des Zusammenstoßes dt ist, so haben wir

$$\frac{h\nu'}{c} - \frac{h\nu}{c} = F_t dt$$

oder

$$\frac{h}{c}\frac{d\nu}{dt} = F_t, \tag{2}$$

wo F_t die Kraftkomponente längs der vom Lichtquant während des Zusammenstoßes beschriebenen Bahn ist. In der Fig. 1 ist diese Bahn dargestellt. Die Bewegungsrichtung des Lichtquants ist durch die Pfeile angegeben, E ist diejenige des Elektrons, F_t die tangentiale Kraftkomponente. Die Änderung der Bewegungsrichtung wird durch die Normalkomponente F_n bedingt. Während der ganzen Bewegungsdauer bleibt der absolute Wert der Geschwindigkeit des Lichtquants unverändert. Stellen wir uns nun vor, daß das Lichtquant beim Zusammenstoß mit dem Elektron diesem einen Teil seines Impulses abgibt. In diesem Falle wird auf Grund des Impulserhaltungssatzes ν' kleiner sein als ν, wir bekommen eine Rotverschiebung (für das sichtbare Licht) mit gleichzeitiger Ablenkung des Lichtstrahls. Wenn aber umgekehrt das Elektron beim Zusammenstoß einen Teil seines Impulses an das Lichtquant abgibt, so findet nach dem Zusammenstoß eine Violettverschiebung statt und wiederum gleichzeitig eine Ablenkung des Lichtstrahls. Wir wollen auf dies Resultat unsere Aufmerksamkeit lenken, da wir auch später noch auf etwas Ähnliches stoßen werden.

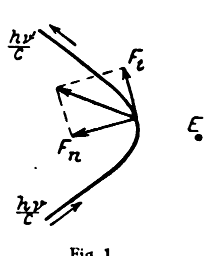


Fig. 1.

Den Ausdruck für die Normalkomponente der Kraft können wir leicht finden, wenn wir annehmen, daß der Impuls

$$G = \frac{h\nu}{c}$$

Vektorcharakter besitzt. In diesem Falle ist

$$G_x = \frac{h\nu}{c}\cos\alpha, \quad G_y = \frac{h\nu}{c}\sin\alpha,$$

[1]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **20**, 345 und 351, 1924.

wo α den Winkel zwischen der Richtung der Tangente und der Achse x bedeutet.

Hieraus folgt:

$$F_x = \frac{d\,G_x}{d\,t} = \frac{h}{c}\frac{d\nu}{d\,t}\cos\alpha - \frac{h\nu}{c}\sin\alpha\frac{d\alpha}{d\,t},$$

$$F_y = \frac{d\,G_y}{d\,t} = \frac{h}{c}\frac{d\nu}{d\,t}\sin\alpha + \frac{h\nu}{c}\cos\alpha\frac{d\alpha}{d\,t}.$$

Andererseits haben wir:

$$F_t = F_x\cos\alpha + F_y\sin\alpha,$$

$$F_n = -F_x\sin\alpha + F_y\cos\alpha,$$

und somit bekommen wir für F_t den Ausdruck (2), für F_n:

$$F_n = \frac{h\nu}{c}\frac{d\alpha}{d\,t}. \tag{3}$$

Die Basis dieser neuen Mechanik ist selbstverständlich die auf diesem Gebiete epochemachende Arbeit von Compton[1]) über die Zerstreuung der Röntgenstrahlen. Compton sowie Debye[2]) lassen einen vorsichtigeren Standpunkt in ihren Arbeiten durchblicken: sie sprechen eigentlich von der Impulsübertragung von einem Lichtquant auf ein anderes. Diese findet bei der Begegnung des ersten Lichtquants mit dem Elektron statt, wobei letzteres seinerseits ein zweites Lichtquant herausschleudert. Formell ist das derselbe elastische Zusammenstoß, den wir schon betrachtet haben. Und da wir niemals in die Einzelheiten des soeben beschriebenen Prozesses eindringen werden, so können wir ihn vom Standpunkt der Gleichung (2) betrachten, d. h. den Comptoneffekt als einen elastischen Zusammenstoß des Lichtquants mit dem Elektron behandeln.

Diese Hinweise zeigen, daß die Gleichungen (2) und (3) ganz natürlich und ungezwungen in den Rahmen der neuzeitlichen Lichtquantentheorie hineinpassen.

Wir nehmen also an, daß die Bewegung des Lichtquants stets der Beziehung (2) unterworfen ist, d. h. daß das Lichtquant niemals und unter keiner Bedingung eine Geschwindigkeit haben könne, die kleiner als c wäre. Von diesem Standpunkt aus wollen wir die Emission und Absorption des Lichtes betrachten. Das eine wie das andere ist eine Folge des elastischen Zusammenstoßes eines Lichtquants mit einem Elektron. Wenn solche Zusammenstöße nicht mit einem Übergang der

[1]) A. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.
[2]) P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

Elektronen von einer stationären Bahn auf die andere verbunden sind. d. h. wenn die Elektronen keinen Zusatzimpuls erhalten, so findet keine Frequenzänderung des betreffenden Lichtes statt: der Körper absorbiert kein Licht gegebener Schwingungszahl. Letzteres wird dann eintreten, wenn das Elektron infolge des Zusammenstoßes aus einer näher liegenden Bahn in eine entferntere übergeht. Solch ein Übergang ist mit der Erteilung eines Zusatzimpulses an das Elektron auf Kosten desjenigen des Lichtquants verbunden. Der Impuls des letzteren wird kleiner, und es verschwindet Licht von gegebener Frequenz. Somit tritt bei diesem Prozeß der Lichtabsorption eine Art von „Rotverschiebung“ ein. Selbstverständlich kann das Verschwinden von Licht gegebener Schwingungszahl mit einem Übergang eines Elektrons von einer entfernten auf eine näher liegende Bahn verbunden sein. Der Impuls des Lichtquants wächst bei dem Zusammenstoß, es findet eine „Violettverschiebung“ statt. Dieser Prozeß ist auch eine Absorption von anfänglicher Frequenz. Nun sind aber die die „Rot-“ und „Violettverschiebung“ begleitenden Erscheinungen auch Erscheinungen der Lichtemission. Im ersten Falle (bei Rotverschiebung) tritt die Lichtemission von großer Wellenlänge aber kleiner Energie, im zweiten (bei Violettverschiebung) das Umgekehrte ein. Wenn wir aber die erste und die zweite Erscheinung vom Standpunkt der Energieänderung beurteilen wollten, so neigen wir dazu, die erste als Absorption im eigentlichen Sinne des Wortes, die zweite als Emission zu betrachten. Diese Überlegungen gründen sich auf die Gleichungen (2) und (3). Mir scheint es, daß dieser Gesichtspunkt in der Mechanik der Lichtquanten eine logische Klarheit schafft. Unter anderem werden die Betrachtungen[1] über das Zustandekommen der Grenzgeschwindigkeit c des Lichtquants vollständig überflüssig. Wir behaupten also, daß das Lichtquant stets die Grenzgeschwindigkeit hat, und behandeln die Lichtemission als einen elastischen Zusammenstoß bei Geschwindigkeitserhaltung.

Ich glaube, daß schon genügend gesagt ist, um von diesen allgemeinen Überlegungen auf einen speziellen Fall der Anwendung der Gleichungen (2) und (3) überzugehen. Als solchen betrachten wir die Frage nach der Ablenkung der Lichtstrahlen im Gravitationsfeld.

Wir nehmen an, daß der Lichtstrahl an der Masse M von Kugelform vorbeigeht. Diese Masse ist nicht von Atmosphäre um-

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **34**, 402, 1925; meine in dieser Arbeit veröffentlichten Vermutungen über die Bewegung des Lichtquants mit Untergrenzgeschwindigkeit scheinen mir jetzt nicht zweckmäßig.



geben. Sie zieht das Lichtquant nach dem Newtonschen Attraktionsgesetz an.

Es sei Σ der Mittelpunkt der gravitierenden Masse, AB die vom Lichtquant beschriebene Bahn. Wir führen die Koordinatenachsen x und y ein, und zwar so, daß die Achse y mit dem kürzesten Abstand $O\Sigma = R_0$ zwischen der Bahn und dem Anziehungsmittelpunkt zu-

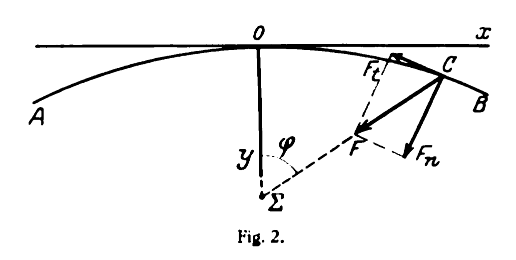


Fig. 2.

sammenfällt. Wir haben dann die Grundgleichungen (2) und (3), die wie folgt geschrieben werden können:

$$F_t = h\frac{d\nu}{ds}, \tag{4}$$

$$F_n = h\nu\frac{d\alpha}{ds}. \tag{5}$$

Hier ist s die Bogenlänge vom Punkte O nach rechts und links gezählt (also $\frac{ds}{dt} = c$). Angenommen, die Ablenkung des Lichtstrahls im Gravitationsfeld sei gering, so können wir bei der Bestimmung von F_t und F_n durch die resultierende Kraft F die Bahn AB als eine Gerade betrachten, d. h.

$$F_t = F\sin\varphi,$$

$$F_n = F\cos\varphi$$

setzen. Ebenso

$$s = R_0 \operatorname{tg}\varphi$$

und

$$R = \frac{R_0}{\cos\varphi},$$

wo $R = C\Sigma$ die Entfernung des Lichtquants vom Mittelpunkt Σ ist.

Nach dem Newtonschen Attraktionsgesetz ist die absolute Größe:

$$|F| = f\cdot\frac{h\nu}{c^2}\frac{M}{R^2} = \frac{h\nu\mu\cos^2\varphi}{R_0^2},$$

wo

$$\mu = \frac{fM}{c^2}.$$

Im Zusammenhang mit diesen Formeln bekommen wir aus (4):

$$\frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{ds} = -\frac{\mu\cos^2\varphi\sin\varphi}{R_0^2}.$$

Hier ist das Vorzeichen richtig gewählt, da F_t, wie Fig. 2 zeigt, im Punkte C entgegengesetzt der Geschwindigkeit des Lichtquants gerichtet ist. Weiter haben wir:

$$ds = \frac{R_0}{\cos^2\varphi}d\varphi$$

und folglich

$$\frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{d\varphi} = -\frac{\mu\sin\varphi}{R_0}. \tag{6}$$

Ebenso bekommen wir aus (5):

$$\frac{d\alpha}{ds} = \frac{\mu\cos^3\varphi}{R_0^2}$$

oder

$$\frac{d\alpha}{d\varphi} = \frac{\mu\cos\varphi}{R_0}. \tag{7}$$

Durch Integration der Gleichung (6) bekommen wir für die rechte Hälfte der Bahn:

$$\lg\frac{\nu}{\nu_0} = -\int\limits_0^\varphi \frac{\mu\sin\varphi}{R_0}d\varphi = \frac{\Phi_0 - \Phi}{c^2},$$

wo

$$\Phi = -\frac{fM}{R}, \quad \Phi_0 = -\frac{fM}{R_0};$$

ν_0 ist die Frequenz im Punkte O.

Für die Frequenz ν in irgend einem Punkte C der rechten Hälfte der Bahn folgt also:

$$\nu = \nu_0 e^{\frac{\Phi_0 - \Phi}{c^2}}$$

oder, wenn wir die Glieder der höheren Ordnung infolge ihrer Kleinheit weglassen:

$$\nu = \nu_0\left(1 + \frac{\Phi_0 - \Phi}{c^2}\right).$$

Das ist die Rotverschiebung der Spektrallinien.

Ebenso finden wir, daß die Integration der Gleichung (6) für die linke Hälfte der Bahn eine Violettverschiebung liefert, die zahlenmäßig der Rotverschiebung gleich ist.

Aus der Differentialgleichung (7) erhalten wir:

$$\alpha = \frac{\mu}{R_0}\int\limits_{-\pi/2}^{+\pi/2}\cos\varphi\, d\varphi = \frac{2\mu}{R_0}, \tag{8}$$

die Größe des Ablenkungswinkels, welche Einstein[1]) im Jahre 1911 durch Anwendung des Huygensschen Prinzips nach der Relativitätstheorie fand. Es ist bemerkenswert, daß die vorangehenden Betrachtungen sich formell mit dem Inhalt der Einsteinschen Arbeit von 1911 decken. Währenddessen benutzen wir das Relativitätsprinzip durchaus nicht: wir sagen nichts von der Zeittransformation und Raumverzerrung.

Später gelangte Einstein auf Grund der allgemeinen Relativitätstheorie zu einem doppelten Wert für den Ablenkungswinkel. Unsere Theorie gibt das nicht. Allerdings muß die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, daß wir den Fall betrachten, wo die Gravitationsmasse nicht von Atmosphäre umgeben ist. Die Anwesenheit der Atmosphäre muß sich durch eine Zusatzablenkung mit demselben Vorzeichen kundtun. Wie bekannt, ist die amerikanische astronomische Expedition im Jahre 1922 zu dem Resultat gelangt, daß ihre Beobachtungen durchaus doppelte Werte für die Ablenkung bestätigen. In einem ausführlichen Artikel zeigt dennoch Hopmann[2]), daß diese Beobachtungen ebensogut durch die kosmische Refraktion von Courvoisier erklärt werden können. Ich bin der Meinung, daß noch ein dritter Fall möglich ist: nämlich es ist die Ablenkung (8) vorhanden und noch die Zusatzablenkung, die beim Durchgang des Lichtstrahls durch verschieden brechende Schichten der Sonnenatmosphäre überhaupt entstehen muß. Diesem Gedanken folgend, nehmen wir an, daß die Beobachtungen der amerikanischen Expedition durch die Formel

$$r = \beta \frac{0{,}2661}{d} + \gamma d + \delta \tag{9}$$

ausgeglichen werden können. Hier bedeuten: r die (in Graden) beobachtete Ablenkung des Sternes, der sich vom Zentrum der Sonne in der Winkelentfernung d (in Graden) befindet; β, γ, δ Konstanten. Das erste Glied der rechten Seite dieser Gleichung liefert die Ablenkung (8), die zwei letzteren bringen den zweiten Effekt — die Refraktion — und einige Maßstabsdifferenzen[3]) zum Ausdruck.

Wenn wir die Formel (9) mit folgenden Koeffizienten

$$r = 0{,}885'' \frac{0{,}2661}{d} - 0{,}117'' d + 0{,}338''$$

---

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **35**, 898, 1911.
[2]) J. Hopmann, Phys. ZS. **24**, 476, 1923.
[3]) J. Hopmann, l. c.

schreiben, so bekommen wir für r das arithmetische Mittel zwischen dem Einsteinschen und dem Courvoisierschen Effekt. Die angeführte Tabelle enthält in der zweiten Spalte die beobachteten Werte für r, in der dritten (Sch) das arithmetische Mittel, in der vierten E nach Einstein (voller Effekt), in der letzten C nach Courvoisier.

d	r	Sch	E	C
0,64°	0,64″	0,61″	0,70″	0,51″
1,06	35	38	37	39
1,40	30	27	24	30
1,66	16	20	17	23
1,90	17	15	12	17
2,00	15	12	9	14
2,22	8	7	6	8
2,55	— 9	1	1	0
2,97	— 4	— 8	— 4	— 11

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die Formel (10) die Beobachtungen wenigstens so gut wie diejenige von Hopmann wiedergibt.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., Januar 1926.

Die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung von Fluoreszeinlösungen bei antistokesscher Erregung.

Von **S. Valentiner** und **M. Rössiger** in Clausthal.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1926.)

Es werden Versuche über die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung von Fluoreszeinlösungen bei monochromatischer Erregung mitgeteilt. Je weiter man mit der Wellenlänge der erregenden Strahlung (unter Durchbrechung der Stokesschen Regel) in die Bande hineingeht, um so kleiner wird die Energieausbeute. Die bisherige Vorstellung der Mitwirkung der thermischen Energie ist daher zu verwerfen. Die Verkleinerung der Energieausbeute wird durch zwei Überlegungen verständlich gemacht.

Einleitung. Während die Probleme, die mit dem Auftreten von Fluoreszenzstrahlung zusammenhängen, eine weitgehende Bearbeitung erfahren haben, sind die Fragen des dabei stattfindenden Energieumsatzes bisher nur verhältnismäßig wenig beachtet worden. Und doch verspricht gerade das genaue Studium der Energieausbeute ($\varkappa$), d. h. des Verhältnisses von emittierter zu der bei der Erregung absorbierten Strahlungsleistung, insbesondere ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes einigen Aufschluß über den Elementarprozeß selbst. Diese Wellenlängenabhängigkeit ist wohl am leichtesten bei den fluoreszierenden gelösten Farbstoffen zu untersuchen, da hier die Verteilung der Energie innerhalb der erregten Bande ganz unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes ist[1]).

Da sich hier die Absorptions- und die Emissionsbande meistens überschneiden, so tritt in diesem Falle die bemerkenswerte Erscheinung auf, daß die Erregung auch unter Durchbrechung der Stokesschen Regel möglich ist, indem Teile des emittierten Spektrums kurzwelliger sind als das erregende Licht [siehe Fig. 1][2]). Es erhebt sich hier also die Frage, woher die dazu nötige Mehrenergie entnommen wird. Die bisherige Meinung geht dahin, die Wärmebewegung im Molekül hierfür heranzuziehen[3]). Messungen der Energieausbeute, die es ermöglichen, diese Frage zu beantworten, lagen nicht vor. Wir haben daher in Verfolgung dieses Gesichtspunktes die Energieausbeute bei Fluoreszeinlösungen

---

1) Nichols und Merritt, Phys. Rev. **31**, 376, 381, 1910.

2) Mitgeteilt in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der D. Phys. Ges. Sommer 1924 in Hamburg.

3) Siehe z. B. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **7**, 206, 1921.

untersucht und konnten zeigen[1]), daß sie bei Erregung mit Wellenlängen innerhalb der Emissionsbande kleiner ist, als für Wellenlängen, die außerhalb, nach kürzeren Wellen zu, liegen[2]).

Diese Feststellung meinten wir als neuen Inhalt der Stokesschen Regel in den Fällen ansprechen zu können, in denen sie in ihrer bisherigen Form offenbar verletzt war. Demnach kann also eine Substanz wohl zur Emission kürzerer Wellen angeregt werden (allerdings unter gleichzeitiger Emission langwelligeren Lichtes); aber diese Emission geschieht dann unökonomisch, und zwar um so unökonomischer, je weiter man mit der Wellenlänge des erregenden Lichtes in die Bande, nach längeren Wellen zu, „hineingeht".

Da diese Feststellung es wahrscheinlich macht, daß nicht, wie bisher angenommen, die vorhandene Wärmebewegung im Molekül, sondern die absorbierte Energie selbst den Mehrbetrag an Energie aufbringt,

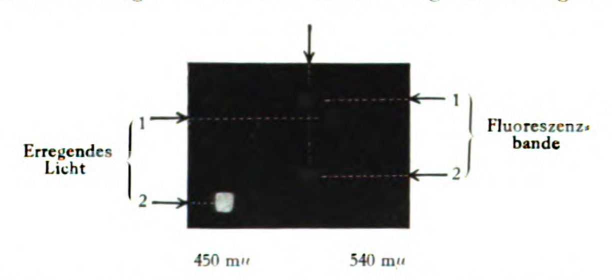


Fig. 1. Fluoreszenzbande von Fluoreszein, (1) mit langwelligerem Licht erregt, (2) mit kurzwelligerem Licht erregt.

der für die Emission des antistokesschen Teils der Bande nötig ist, so haben wir zur Sicherstellung unseres Resultats die damalige Versuchsanordnung in weitgehendster Weise variiert.

An Stelle der damals durch Lichtfilter begrenzten Strahlenbündel verwandten wir z. B. als erregendes Licht enge Spektralbereiche, die aus dem kontinuierlichen Spektrum einer Wolframpunktlampe herausgeblendet

[1]) Berl. Ber. 1924, S. 210. Auf die Feststellung, daß nach kürzeren Wellen hin eine Abnahme der Energieausbeute im Sinne der Lichtquantentheorie stattfindet, wie sie F. Schmieder (vgl. Ann. d. Phys. **77**, 383, 1925) bei uns vermißt, legten wir damals kein Gewicht. Es schien uns, daß die Wellenlängen der benutzten Spektralbereiche (Filter!) wie auch die der emittierten Bande bei so dichtem Zusammenliegen nicht genügend genau definiert sind, um diese Abnahme mit der Theorie vergleichen zu dürfen. Es kam uns damals nur auf den Abfall innerhalb der Bande an!

[2]) Über die Ausbeute für Licht, dessen Wellenlänge kleiner ist als die des Maximums der erregten Bande, vgl. die Besprechung bei F. Schmieder, Ann. d. Phys. **77**, 381, 1925.

wurden. Dabei bestimmten wir diesmal das Absorptionsvermögen der Lösung durch Messung der Schwächung des erregenden Lichtes in einer Schicht von bekannter Dicke mit der Kaliumzelle. Diese Anordnung ermöglicht es, die Absorption nach großen Wellen hin genauer zu verfolgen als mit dem Spektralphotometer. Das Ergebnis dieser Untersuchung, über die wir im Sommer 1924 in Hamburg[1]) berichteten, war dasselbe wie das unserer vorigen Arbeit: Starker Abfall der Ausbeute, sowie das erregte Spektrum zum Teil kurzwelliger ist als das erregende Licht.

Eine andere Messung geschah nach einer photographischen Methode. Das spektral zerlegte Licht einer Wolframpunktlampe trat durch mehrere parallele, nebeneinander befindliche Spalte von 2 mm Weite (gitterartig angeordnet) in einer Reihe von verschiedenfarbigen Bündeln schwach divergent in einen Trog ein, der mit der zu untersuchenden Lösung (Fluoreszein) gefüllt war. Die von oben her in der Lösung beobachtbaren fluoreszierenden Streifen (vgl. 1, 2, 3, 4 in Fig. 2), die sich je nach der Helligkeit und Farbe des betreffenden erregenden Bündels verschieden hell und verschieden tief in die Lösung hinein erstreckten, wurden von oben her photographiert und die erhaltenen Bilder ausphotometriert[2]). Aus den nun konstruierbaren Kurven gleicher Schwärzung lassen sich sowohl das Absorptionsvermögen als auch die Ausbeute berechnen. Die Energiemessung des erregenden Lichtes geschah durch Messung der Temperatur der Wolframlampe mittels Wannerpyrometers.



Fig. 2.

Allen diesen Methoden haftet aber ein prinzipieller Mangel an: Wenn die Absorption- und Ausbeutemessung mit Lichtbündeln vorgenommen wird, die aus dem kontinuierlichen Spektrum herausgeblendet sind, so ist die Intensitätsverteilung innerhalb der Bündel in Rechnung zu setzen! Leider geht das nicht ganz ohne willkürliche Annahmen ab; da außerdem dieser Einfluß sich in doppelter Weise bemerkbar macht und das Resultat von den ebenfalls nicht ohne eine gewisse Willkür festzulegenden Bündelgrenzen in starker Weise abhängt, können hier leicht systematische Fehler

[1]) l. c.

[2]) Für die Photometrie der Platten sind wir Herrn Prof. P. P. Koch und Herrn Dr. Blunck (Hamburger Staatsinstitut für Physik) zu Dank verpflichtet.

unterlaufen. Obwohl es uns gelang, diese Fehler auf ein annehmbares Minimum herabzudrücken, haben wir die Beobachtungen nicht veröffentlicht. Es blieb in uns vielmehr der Wunsch bestehen, die Messungen mit der allein einwandfreien und übersichtlichen monochromatischen Erregung zu wiederholen. Wir teilen im folgenden die inzwischen ausgeführte Untersuchung mit[1]).

Versuchsanordnung. Wir benutzten diesmal als erregendes Licht die Strahlung der Quecksilberlampe in 546 und 436 mμ, einmal auch in 578 mμ. Zum Betrieb der Lampe wurde eine Akkumulatorenbatterie von 60 Volt benutzt. Bei einer Belastung von 30 Volt und 3,5 Amp. brannte die Lampe konstant. Ein Ventilator kühlte die Lampe und entfernte die ionisierte Luft aus dem Beobachtungsraum. Die Lampe befand sich unmittelbar vor dem Eintrittsspalt eines Monochromators. Die verschiedenfarbigen Spaltbilder konnten mittels der Einrichtung zur konstanten Ablenkung mit einem zweiten Spalt zur Deckung gebracht werden. Das durch diesen Spalt dann hindurchtretende monochromatische Bündel (dessen Reinheit jeweils mit einem leicht in den Strahlengang zu bringenden Zeissschen Autokollimations-Spektrographen kontrolliert und notwendigenfalls durch Absorptionströge mit konzentrierten Fluoreszeinlösungen verbessert wurde) wurde durch ein Objektiv auf einen dritten Spalt geworfen, den es schwach divergent verließ. Hinter diesem Spalte b (s. Skizze Fig. 3) befand sich ein Glastrog, der mit der betreffenden Lösung gefüllt war. Er war in Richtung des eintretenden Bündels leicht und schnell verschiebbar, so daß vor eine Blende B von etwa 1×1 cm, hinter der sich die Photozelle Z befand, ein beliebiges Stück des im Troge verlau-

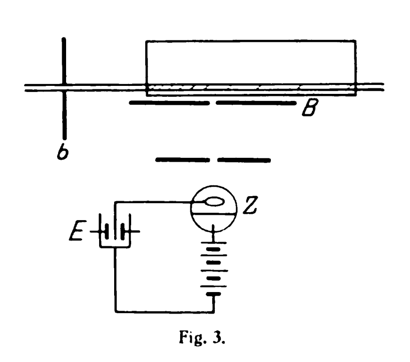


Fig. 3.

[1]) Während der Vorbereitungen zu diesen Messungen, die durch äußere Anlässe leider sehr verzögert wurden, erschien die schon oben zitierte Arbeit von F. Schmieder, in der der Verfasser in merkwürdiger Verkennung des Wertes relativer Ausbeutemessungen gegen uns Stellung nimmt. Seine Angriffe auf unser damaliges Resultat 2 erledigen sich durch unsere Bemerkungen (ZS. f. Phys. **32**, 239, 1925) zu der Untersuchung von S. J. Wawilow. Sein Urteil über unsere Interpretation der Stokesschen Regel wird er nach Durchsicht der vorliegenden Arbeit vermutlich von selbst revidieren. Wir empfehlen ihm im übrigen, mit Werturteilen in Zukunft zurückhaltender zu sein.

fenden nahezu parallelen fluoreszierenden Bündels gebracht werden konnte. Diese Blende begrenzte dabei das zur Messung gelangende Volumen des Bündels nur seitlich, so daß also die wegen der Divergenz des Bündels immerhin mögliche Änderung des Strahlenweges bei der Verschiebung des Troges keinen merklichen Einfluß hatte.

Von einer Verstärkung des Photostromes, wie sie früher von uns vorgenommen wurde, sahen wir nach unseren letzten Erfahrungen ab[1]). Vielmehr maßen wir den Photostrom direkt mittels der Aufladegeschwindigkeit eines Einfadenelektrometers *E*. Die dabei nötigen Vorsichtsmaßregeln wegen der zeitlichen Änderungen der Zellenempfindlichkeit, der eventuellen Nichtproportionalität zwischen Photostrom und Belichtung, des Einflusses des Gegenpotentials bei der Aufladung usw. wurden natürlich streng beachtet.

Zur Messung wurden Fluoreszeinlösungen verwandt. Dieser Farbstoff ist für den Zweck der Untersuchung besonders gut geeignet. Seine Absorptions- und Emissionsbande liegen so, daß die Erregung unter Durchbrechung der Stokesschen Regel mittels der intensiven Hg-546 mμ vorgenommen werden kann; ferner gestattet es die Lage der Emissionsbande, die Kaliumzelle zur Helligkeitsmessung zu benutzen. Da sich die Absorptionsvermögen für die verfügbaren Wellenlängen 546 und 436 mμ wie 1:30 verhalten, und die Messung der Ausbeute und der Absorption möglichst bei derselben Lösung ausgeführt werden sollte, war für die Konzentration kein großer Spielraum übrig. Es wurde meistens 1×10^{-5} g/cm^3 benutzt. Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Lösungen von Staub gelegt. Sie geschah durch wiederholte Filtration durch mehrfache mit Kollodium getränkte Filter.

Zur Energiemessung der Einstrahlung wurde ein selbst hergestelltes Thermoelement benutzt. Es bestand aus einem geschwärzten Platinblech (ehemals Bolometerblech, $1 \times 0{,}5$ mm, $^2/_{1000}$ mm dick) als Auffänger, an das kurze Zuleitungen aus Eisen- bzw. Konstantandraht (0,015 mm Durchm.) gelötet waren. Diese Drähte, deren Länge so bemessen war, daß der Thermostrom bei geringer Einstelldauer und gegebenem inneren Widerstand des Galvanometers möglichst groß war, waren ihrerseits wieder an Kupferblöcke gelötet, von denen die Zuführungen zum Galvanometer ausgingen. Das ganze System befand sich in einem dickwandigen evakuierten Messingrohr, dessen Mantel zum Eintritt des Lichtes an einer Stelle entfernt und durch eine Glasscheibe ersetzt war. Eine dicht vor der Thermozelle befindliche Linse konzentrierte das gesamte einfallende Licht

[1]) Festschrift zur 150-Jahrfeier der Bergakademie Clausthal; Leipzig, Breitkopf & Härtel, 1925.



auf das Auffangeblech. Diese Messungen geschahen natürlich bei weggenommenem Troge.

Da die magnetischen Störungen recht groß waren, kam als Meßinstrument des Thermostromes nur ein Drehspulengalvanometer in Frage. Es wurde ein Instrument von Siemens & Halske von 10 Ω Systemwiderstand benutzt (Empfindlichkeit etwa $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ Amp. = 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalen-Abstand). Die Empfindlichkeit wurde dadurch erhöht, daß das konstante Magnetfeld des Systems durch die Pole eines großen Elektromagnets von Hartmann & Braun verstärkt wurde. Die Feldstärke war hierbei so gewählt, daß der aperiodische Schwingungszustand herrschte. Außerdem wurde die Entfernung Spiegel-Skale auf 3 m erhöht. Die Einstellung des Galvanometers erfolgte innerhalb weniger Sekunden. Die Ausschläge betrugen bis zu 6 mm. Die Zehntelmillimeter waren noch sicher zu erhalten.

Einige Male wurde auch die Quecksilberstrahlung mittels Spektralphotometers an die Hefnerlampe[1]) angeschlossen.

Die Berechnung der Energieausbeute ($\varkappa$) geschieht nach der Gleichung

$$\varkappa = \frac{F \cdot e^{\alpha d}}{E \cdot \alpha}.$$

Außer der Helligkeit des Fluoreszenzlichtes F in der Tiefe d, die aus der Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers gefunden wird, und der Erg/sec E der in den Trog einfallenden Strahlung benötigt man also noch die Kenntnis des Absorptionsvermögens α der Lösung. Da für derartig kleine Absorptionen ($\alpha = 0{,}01\ \mathrm{cm}^{-1}$) das Spektralphotometer nicht in Frage kommt, und da andererseits die Messung des Schwächungsverhältnisses der erregenden Strahlung unter Benutzung großer Schichtdicken technisch nicht bequem ausführbar ist (wegen der unvermeidlichen Reflexionen muß der Trog abwechselnd mit der Lösung und mit dem Lösungsmittel in den Strahlengang gebracht werden!), so wählten wir hierzu eine neue Methode. Aus den Helligkeiten F_1 und F_2 der Fluoreszenzstrahlung zweier durch die Blende B begrenzter Volumenelemente, die in verschiedenen Schichttiefen d_1 und d_2 liegen, folgt der Absorptionskoeffizient als

$$\alpha = \frac{\ln F_1 - \ln F_2}{d_2 - d_1}.$$

Man kann bei den auf Grund dieser Gleichung ausgeführten Messungen den Trog also im Strahlengang lassen und hat den weiteren Vorteil, die Verschiebung $d_2 - d_1$ variieren zu können. Die Stellung des Troges

[1]) S. Valentiner und M. Rössiger, Ann. d. Phys. **76**, 785, 1925.

war dabei durch Anschläge festgelegt, um die Verschiebung (etwa 5 cm) auch im verdunkelten Zimmer leicht und sicher vornehmen zu können. Bei 436 mμ konnte in drei verschiedenen Tiefen beobachtet werden, bei 546 mμ war man auf nur zwei Stellungen (Abstand 10 cm) des Troges angewiesen. Die Stellungen waren so gewählt, daß etwaige störende Reflexionen an den Trogkanten keinen Einfluß haben konnten.

Während für die Absorptionsmessung nur die Verschiebung des Troges bekannt zu sein braucht, ist für die Ausbeutemessung die Schichttiefe selbst wesentlich. Sie wurde so gewählt (8 cm), daß einerseits die e-Funktion noch nicht zu groß, andererseits die Schichttiefe (vordere Trogwand bis Mitte der Blende vor der Zelle) genügend genau definiert ist.

Messungen. Der Gang der Messungen war der folgende:

1. Absorptionsmessung für 436 und 546 mμ,
2. Energiemessung für 546 und 436 mμ,
3. Ausbeutemessung für 436 und 546 mμ,
4. Energiemessung für 546 und 436 mμ.

Es wurden insgesamt die in der Tabelle angegebenen Versuchsreihen ausgeführt. Die Versuche 1 bis 4 hatten mehr orientierenden Charakter, Versuch 5 wurde als entscheidend angesehen.

Datum	Nr.	Präparat	α_{436}	α_{546}	α_{578}	Verhältnis der Ausbeuten
9. Okt. 1925 . .	1	Kahlbaum	0,198	0,0123	—	0,17
16. " . .	2	Kahlbaum	—	0,116	0,0119	0,16
20. " . .	3	Schuchardt 3	0,207	0,00744	—	0,15
			0,408	0,0149	—	0,16
24. " . .	4	de Haën 10^{-5}	0,48	0,0194	—	0,13
		de Haën 10^{-4}	4,88	0,193	—	—
19. Dez. . .	5	Schuchardt 3	0,419	0,0143	—	0,10

Bei Versuch 1 bis 4 wurde die Energiemessung des erregenden Lichtes durch spektralphotometrischen Vergleich mit der Hefnerlampe[1]) vorgenommen; bei Versuch 5 geschah die Energiemessung mittels Thermoelements. In der letzten Spalte der Tabelle sind die Verhältnisse der $\varkappa$-Werte für 546 und 436 mμ bzw. einmal der Wert für 578 und 546 mμ angeführt. Bei Versuch 4 wurde besonderer Wert auf genaue Kenntnis der Konzentrationen gelegt, um die der Methode der Absorptionsmessung innewohnende innere Meßgenauigkeit zu prüfen. Erfreulicherweise ergaben sich sehr genau die dem Beerschen Gesetz entsprechenden Werte des Absorptionskoeffizienten.

Die benutzten Lösungen waren teils alte, von uns früher verwandte, teils wurden sie neu hergestellt.

[1]) Siehe Anm. 1, S. 86.

Auf eine gleichzeitige Prüfung unseres früheren Resultates 2 (Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute), die man hier aus den bei den verschiedenen Konzentrationen beobachteten $\varkappa$-Werten vornehmen könnte, mußten wir jetzt verzichten, da die experimentelle Extrapolation auf die Schichtdicke Null nicht vorgenommen wurde, andererseits die Daten nicht genügend genau bekannt sind, die für die Korrektionsrechnung, wie wir sie seinerzeit angegeben haben [1]), notwendig sind.

Ergebnis. **Das Ergebnis dieser Untersuchung ist eine volle Bestätigung des früher gefundenen starken Abfalls der Energieausbeute, wenn Teile des erregten Fluoreszenzspektrums kurzwelliger sind als das erregende Licht.**

Der naheliegende Einwand, daß hier nicht die erregende Absorption von der Gesamtabsorption getrennt worden ist, und daß also bei Berücksichtigung der erregenden Absorption allein die Ausbeute nicht den beobachteten Abfall zeigen würde, ist nicht stichhaltig. Eine zu der erregenden Absorption hinzukommende Wärmeabsorption könnte wohl durch Unreinheiten des Lösungsmittel verursacht sein; dann aber hätte sie bemerkt werden müssen bei den oben angegebenen Messungen des Absorptionskoeffizienten aus der Schwächung des durch eine Schicht hindurchgegangenen erregenden Lichtes, da zum Vergleich die Messung mit dem Lösungsmittel vorgenommen wurde. Eine Unreinheit der gelösten Substanz ist nicht anzunehmen, da sich die Absorption für längere Wellen wieder der Null nähert (s. Fig. 4). Wollte man dennoch hier die Abtrennung einer nichterregenden Wärmeabsorptionsbande vornehmen, indem man $\varkappa$ innerhalb der Bande willkürlich konstant hält, so würde man zu dem merkwürdigen Resultat gelangen, daß eine ganz singuläre Wärmeabsorptionsbande existiert, die bei 570 bis 580 mμ ein Maximum hat und nach kürzeren als auch, was besonders bedenklich erscheint, nach längeren Wellen zu abfällt.

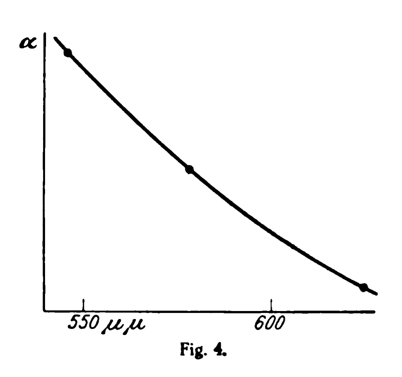


Fig. 4.

Wir meinen nunmehr, daß dieses Verhalten des Fluoreszeins keine bloß spezielle Eigenschaft dieses Stoffes ist, sondern daß allgemein jede Erregung bei Durchbrechung der Stokesschen Regel von einer Verkleinerung

[1]) Berl. Ber. 1924, S. 210.

der Ausbeute begleitet sein wird. Damit aber würde auch an Stelle des bisherigen rein negativen Ausspruchs dieser Regel eine positive umfassendere Formulierunng gefunden sein, die sich so angeben läßt:

Die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung von Lösungen nimmt innerhalb ihrer Emissionsbande mit wachsender Wellenlänge des erregenden Lichtes ab.

Der experimentelle Befund der vorliegenden Arbeit steht im Gegensatz zu der Hypothese, welche die für die Emission der antistokesschen Glieder notwendige Mehrenergie der bereits vorhandenen Wärmeenergie des Moleküls entnehmen will. Diese Meinung führt zu dem von vornherein unwahrscheinlichen Ergebnis, daß die Erregung bei Durchbrechung der Stokesschen Regel mit besonders günstiger Energieausbeute erfolgt ($\varkappa > 1$!). Nach den vorliegenden Messungen ist gerade das Gegenteil der Fall.

Im folgenden sollen Überlegungen mitgeteilt werden, die diese Art der Mitwirkung der thermischen Energie auch ganz unnötig machen.

Zunächst erkennt man sofort, daß eine Deutung mittels der beiden Hauptsätze ohne spezielle Annahmen nicht möglich ist. Wohl kann man, indem man jeder Farbe des Fluoreszenzspektrums ihrer Helligkeit gemäß eine bestimmte Temperatur zuordnet, ein Maß für die Entropieänderung bei der Strahlungsumsetzung finden; aber aus der bloßen Annahme, daß die verfügbaren Lichtquellen meist im Roten heller strahlen als im Blauen, wird man die Stockessche Regel[1]) bzw. den Abfall des $\varkappa$ bei ihrer Durchbrechung doch nicht ableiten wollen. Allenfalls könnte man durch diese Betrachtungen auf die Temperaturabhängigkeit des $\varkappa$ (die übrigens verschwindend klein herauskommt) schließen. Man ist also gezwungen, eine neue Annahme zu machen, und wird diese darin finden, daß man nach den bewährten Vorstellungen der Quantentheorie die Auffassung von Absorptions- und Emissionsakt als Elementarprozeß auch hier anzuwenden versucht.

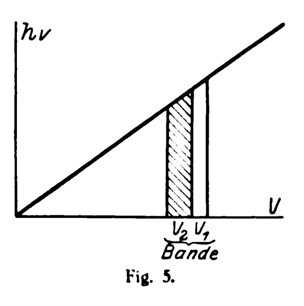


Fig. 5.

Denken wir uns die durch die Fluoreszenz ausgestrahlten Quanten ihrer Größe nach als Ordinate, ihre Schwingungszahl als Abszisse aufgetragen, so sieht man unmittelbar, daß die Erregung der gesamten Bande durch die Absorption von ν_1 (am kurzwelligen Ende) unter fast gar keinem Energieverlust möglich ist. Falls man aber die Erregung mit ν_2 (innerhalb der Bande) vornimmt, so wird nur der langwellige Teil (Fig. 5

[1]) W. Wien, Wied. Ann. 52, 132, 1894.

schraffiert) wie oben mit einer der Einheit nahen Ausbeute emittiert werden können. Die Aussendung kürzerer Wellen aber kann nur dadurch zustande kommen, daß eine sukzessive Absorption zweier Quanten dieser Strahlung stattfindet[1]). Da stets die ganze Fluoreszenzbande ausgestrahlt wird, also auch der kurzwelligere Teil, so müssen diese Anhäufungen, die an sich eine geringe Wahrscheinlichkeit haben, in genügender Zahl auftreten. Durch einen im einzelnen unbekannten Mechanismus wird dieser unwahrscheinliche Zustand hergestellt. Es ist nun auf Grund des zweiten Hauptsatzes zu vermuten, daß dies nicht ohne einen gleichzeitigen Wärmeumsatz eintreten wird, so daß die durch die sukzessive Absorption schon ohnedies herabgedrückte Ausbeute noch eine weitere beträchtliche Verkleinerung erfahren wird.

Nicht unwahrscheinlich ist, daß für den Wert der Ausbeute die Summe der Produkte $J . d\lambda$ maßgebend ist, für die keine sukzessive Absorption stattfindet [wenn $J(\lambda)$ die spezifische Intensität der Fluoreszenzstrahlung in der Wellenlänge λ ist, auf Absorption der Energieeinheit bezogen]. Siehe Fig. 6. $\varkappa$ würde dann darstellbar sein durch eine Funktion von λ', die für $\lambda' < \lambda_0$ (wo λ' die Wellenlänge der erregenden Strahlung, λ_0 die Wellenlänge der kurzwelligen Grenze des Fluoreszenzspektrums bedeutet) wahrscheinlich in der von der Lichtquantentheorie geforderten Weise von λ' abhängt, während für $\lambda' > \lambda_0$ der Einfluß des bestimmten Integrals $\int_{\lambda'}^{\infty} J d\lambda$ entscheidend hervortreten müßte. Um bestimmtere Angaben zu machen, sei noch erwähnt, daß sich für die Wellenlängen 436, 546, 578 mμ die Integrale verhalten wie 1 : 0,25 : 0,06, während die beobachteten $\varkappa$-Werte im Verhältnis 1 : 0,10 : 0,017 stehen. Da freilich anzunehmen ist, daß $\varkappa_{436}$ noch nicht den maximalen Wert darstellt (der dem kurzwelligen Ende der Bande, 480 mμ, entspricht), so würden die angeführten Verhältniszahlen der $\varkappa$-Werte noch zu verkleinern sein, um mit den Integralen vergleichbar zu werden. Genauere Schlüsse auf die Art der Abhängigkeit des $\varkappa$ von λ' zu ziehen, erlauben die Resultate natürlich noch nicht.

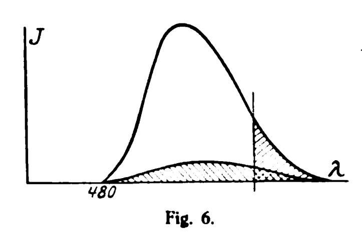


Fig. 6.

[1]) Daß diese Annahme durchaus nicht unwahrscheinlich ist, zeigt das Verhalten des Quecksilbersdampfes, wie es Füchtbauer (Phys. ZS. **21**, 635, 1920) und Wood (Phil. Mag. **50**, 774, 1925) beobachteten.



Eine ähnliche Vorstellung von der Verkleinerung des $\varkappa$ gewinnt man, wenn man sich die Absorption und Emission, entsprechend dem Bandencharakter, zwischen einer kontinuierlichen Mannigfaltigkeit von Anfangs- und Endbahnen, deren jede aber doch in gewisse Grenzen eingeschlossen ist, vor sich gehen denkt. Emission würde dann immer zustande kommen, wenn ein absorbiertes Quantum eine der (gestrichenen) Endbahnen erreicht. Ein z. B. (s. Fig. 7) auf Endbahn *I'* gehobenes Elektron kann dabei vermöge der Mitwirkung der molekularen Energie auch auf andere Endbahnen „hinübergespielt" werden, so daß also das Zurückfallen von jeder Endbahn aus stattfinden kann, also immer die gesamte Bande emittiert wird.

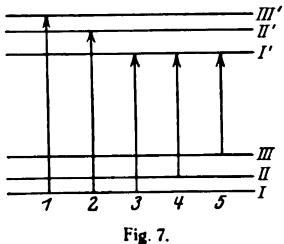


Fig. 7.

Das Abfallen des $\varkappa$ mit wachsender Wellenlänge wird nun folgendermaßen verständlich: Hat das absorbierte Quantum die Größe 1, 2 oder 3, so sind die Endbahnen von jeder Anfangsbahn aus erreichbar; die Emission geht also mit einer der Einheit nahen Ausbeute vor sich. Die Absorption eines Quantums von der Größe 4 braucht aber nicht immer zur Emission zu führen; vielmehr wird das nur dann der Fall sein, wenn dieses Quantum auf den Anfangsbahnen *II* oder *III* absorbiert worden ist. Wird es auf der Anfangsbahn *I* absorbiert, so kann es die Endbahnen nicht erreichen; es geht also für die Emission verloren. Auch hiernach ist es begreiflich, daß sich die Ausbeute sehr schnell der Null nähert, sowie man sich mit der erregenden Wellenlänge in den langwelligen Teil der Bande begibt.

Obwohl sicherlich diese eben skizzierten Betrachtungen in mannigfacher Weise verbessert und ausgebaut werden können, so meinen wir doch, daß auf ihrer Basis die eigenartige und bisher schwer verständliche Durchbrechung der Stokesschen Regel erklärbar wird, während andererseits das Gebiet, für das die Regel gilt, dadurch unberührt bleibt.

Es ist abzuwarten, ob sich in anderen Gebieten, in denen ebenfalls Verstöße gegen die Stokessche Regel beobachtet worden sind, die Energieausbeute wie im vorliegenden Falle verhält[1]).

Für Mittel zur Durchführung dieser Untersuchung wie auch der Messungen im Spektrum der Hefenerlampenstrahlung (l. c.) haben wir der Helmholtzgesellschaft zu danken.

Clausthal, Physikal. Institut der Bergakademie, Januar 1926.

[1]) Die von F. Schmieder (l. c.) bei CaBiα gemachte Beobachtung kann schwerlich als Gegenbeweis betrachtet werden, weil die erregende Wellenlänge immer noch kleiner als die des Bandenmaximums ist.

Über die Termgrößen der Serienspektren.

Von **Albrecht Unsöld** in München.

(Eingegangen am 13. Januar 1926.)

Die Quantendefekte der nicht eindringenden Bahnen werden für die Elemente der drei ersten Spalten des periodischen Systems auf Grund der Vorstellung berechnet, daß das Leuchtelektron im Atomrumpf einen Dipol induziert. Die Polarisierbarkeit der Atomrümpfe wird nach der klassischen Dispersionstheorie berechnet; als Anzahl der Dispersionselektronen wird angenommen: 1 bei den Erdalkalien, 2 bei den Erden und 6 bei den Alkalien.

Einleitung. Während die klassische Mechanik im Verein mit der Quantentheorie die Berechnung der Energie- (Term-) Werte eines Zweikörpersystems ohne weiteres gestattete, war es bis jetzt nicht möglich, die Terme des Heliumatoms, des einfachsten Dreikörpersystems, quantenmäßig festzulegen. Dies rührt, wie Landé zuerst erkannt hat, daher, daß die klassische Mechanik versagt, sobald es sich darum handelt, die Wechselwirkung mehrerer Elektronen zu berechnen.

Um diese Schwierigkeiten zu beheben, muß man zunächst die Ergebnisse der Störungsrechnung [1]) der Quantentheorie anpassen [2]), d. h. klassische durch Quantenfrequenzen ersetzen und Ähnliches. Wie man sich aber leicht überzeugt, genügt dieser Eingriff in die Mechanik noch nicht, sondern er muß noch durch einen Eingriff in die üblichen Modellvorstellungen ergänzt werden.

Der He-Atomrumpf ist nämlich ein elektrischer Quadrupol. Dieser ergibt in dem Ausdruck für die Termgröße

$$\nu = \frac{RZ^2}{(n-\delta)^2}, \qquad \delta = \delta_1 - \frac{\delta_2}{n^2} \qquad . \tag{1}$$

eine Rydbergkorrektion δ_1, die $1/k^3$ proportional ist (k = azimutale Quantenzahl des äußeren Elektrons). Diese hätte zwar die Größenordnung der beobachteten Werte, ist aber bei komplanaren Bahnen negativ [3]). Die Beobachtungen zeigen dagegen, daß δ_1 ungefähr proportional $1/k^5$ ist. Dies weist darauf hin, daß die Termgröße nicht eindringender

[1]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **16**, 229, 1923.

[2]) M. Born, ebenda **26**, 379, 1924.

[3]) A. Sommerfeld, Sitzungsber. d. K. Bayr. Akad., math.-phys. Klasse 1916, Nr. 2.

Bahnen (und nur solche werden wir hier in Betracht ziehen) im wesentlichen **nicht** durch ein Quadrupolmoment, sondern durch die **Polarisierbarkeit**[1]) des Atomrumpfes bestimmt wird. Wir streichen also die Quadrupolenergie ein für allemal weg.

Um diese Polarisierbarkeit zu berechnen, machen wir folgende naheliegende Annahme:

Ein Atomrumpf mit p locker gebundenen Elektronen und der Resonanzfrequenz ν_0 verhält sich in Wechselwirkung mit einem äußeren Elektron wie ein Aggregat von p isotropen, harmonischen Oszillatoren der Frequenz ν_0.

Auch bei den Singulett-Triplettspektren erhalten wir so für eine n_k-Bahn natürlich nur einen Termwert, es ist zu erwarten, daß er zwischen dem betreffenden Singulett- und Tripletterm die Mitte hält.

§ 1. **Berechnung der Rydbergkorrektionen äußerer Bahnen aus dem Spektrum des Atomrumpfes.** Die Umlaufszeit des Leuchtelektrons in einem Atom ist sehr groß im Vergleich zu den Umlaufszeiten der inneren Elektronen und daher zu den Schwingungsdauern unserer Oszillatoren. Die Polarisierbarkeit α (induziertes Dipolmoment/Feldstärke) eines Atomrumpfes mit p Elektronen der Frequenz ν_0 (cm^{-1}) ist daher nach der klassischen Dispersionstheorie (e, m = Elektronenladung, bzw. -masse; c = Lichtgeschwindigkeit):

$$\alpha = \frac{p \cdot e^2}{(2\pi c)^2 \cdot m \cdot \nu_0^2}. \tag{2}$$

Berechnet man die Einwirkung dieses induzierten Dipols auf das Leuchtelektron des Atoms, so ergibt sich nach **Born** und **Heisenberg** [l. c.][2]), daß in Gleichung (1)

$$\delta = \frac{3 Z^2 \alpha}{4 a_H^3 k^5}\left(1 - \frac{k^2}{3 n^2}\right) \tag{3}$$

zu setzen ist. Z ist dabei die außerhalb des Atomrumpfes wirksame Kernladung (beim Bogenspektrum = 1, beim 1. Funkenspektrum = 2 usw.). Einsetzen von (2) in (3) ergibt nach einfacher Umrechnung

$$\delta = 3 R^2 \cdot \frac{p Z^2}{k^5 \nu_0^2}\left(1 - \frac{k^2}{3 n^2}\right). \tag{4}$$

---

[1]) M. **Born** und W. **Heisenberg**, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.
[2]) Vgl. auch M. **Born**, Atommechanik (Berlin, Springer 1925), S. 189 ff.



R ist dabei die bekannte Rydbergfrequenz 109 737 cm^{-1}. Zerlegen wir δ wie in (1) in eine Rydbergkorrektion δ_1 und eine Ritzkorrektion δ_2/n^2, so ist

$$\left.\begin{aligned}\delta_1 &= 3\,R^2 \cdot \frac{p\,Z^2}{k^5\,\nu_0^2},\\ \delta_2 &= R^2 \cdot \frac{p\,Z^2}{k^3\,\nu_0^2}.\end{aligned}\right\} \qquad (4\,\mathrm{a})$$

Eine gewisse Schwierigkeit bildet zunächst die genaue Definition von ν_0, da der Atomrumpf natürlich nicht nur eine Spektrallinie, sondern eine ganze Serie liefert. Wir werden im folgenden als ν_0 die Frequenz der ersten und daher stärksten Linie dieser Serie, der sogenannten Resonanzlinie, einsetzen.

Die azimutale Quantenzahl k werden wir, da es sich hier um Berechnung von Energiewerten ohne Berücksichtigung des Relativitätseinflusses handelt[1]), halbzahlig rechnen. [S-Term[2]), $k = {}^1/_2$; P-Term $k = {}^3/_2 \ldots$].

§ 2. Anwendung auf die Spektren von He und Li$^+$. Die Rümpfe dieser Atome sind wasserstoffähnlich. Ihre Resonanzfrequenz entspricht dem Übergang $n = 1 \rightarrow n = 2$ und ist daher

$$\nu_0 = R Z_i^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right). \qquad (5)$$

Dabei ist Z_i für He gleich 2, für Li$^+$ = 3 zu setzen. Es ergibt sich so:

$$\text{für He: } \nu_0 = 3{,}29 \,.\, 10^5,$$
$$\text{für Li}^+\text{: } \nu_0 = 7{,}41 \,.\, 10^5.$$

Den Vergleich mit den Beobachtungen zeigen die folgenden Tabellen. [δ_1 ist durch (4 a) gegeben; mit $p = 1$ und $Z = 1$ bzw. 2 für He bzw. Li$^+$.]

Tabelle 1.

Term	ber.	δ_1 für Helium beobachtet	
		Ortho-He	Par-He
P . .	0,044	0,069	— 0,011
D . .	0,0034	0,003	0,002
F . .	0,0006	0,001	0,001

Tabelle 2.

Term	δ_1 für Li$^+$	
	ber.	beob.[3]) für „Ortho-Li$^+$“
P . .	0,035	0,054
D . .	0,0027	0,003
F . .	0,0005	0,0004

[1]) Vgl. G. Wentzel, Ann. d. Phys. **76**, 803, 1925. Besonders § 4.

[2]) Wir bezeichnen die Terme ohne Rücksicht auf ihre Multiplizität mit großen Buchstaben.

[3]) S. Werner, Nature, 17. Oktober 1925.



Wir bemerken dazu, daß, wo eine erhebliche Abweichung zwischen den berechneten und beobachteten Werten vorkommt (P-Term von He), der berechnete Wert zwischen den Beobachtungswerten des Ortho- und Parasystems liegt. Bei Li^+ ist ein Parasystem zurzeit noch unbekannt.

§ 3. Terme der Erdalkalien, Zn, Cd, Hg und der entsprechenden Funkenspektren. Die Resonanzfrequenz ν_0 im Funkenspektrum der betrachteten Elemente ist eine SP-Kombination. Die beiden Komponenten dieses Dubletts können wir ohne weiteres zusammenschieben. p und Z sind gleich 1 zu setzen. Die folgende Tabelle vergleicht die Ergebnisse der Theorie mit den Beobachtungen [1]) in Hinsicht auf den Quantendefekt δ (Rydberg- + Ritzkorrektion) für die einzelnen Serienglieder. Die drei Terme eines Tripletts sind dabei durch einen Mittelwert ersetzt.

Tabelle 3.

	ν_0 (cm^{-1})	4 F-Term			5 F-Term			6 F-Term		
		δ ber.	beobachtet		δ ber.	beobachtet		δ ber.	beobachtet	
			Sing.	Tripl.		Sing.	Tripl.		Sing.	Tripl.
Mg	35 700	0,040	—	0,040	0,045	—	0,046	0,048	—	—
Ca	25 300	0,080	0,031	0,079	0,090	0,063	0,086	0,095	0,074	0,090
Sr	24 100	0,088	(- 0,14)	0,093	0,099	0,017	0,102	0,105	0,050	0,108
Ba	21 100	0,115	—	0,15	0,129	—	0,12	0,137	—	0,15

Linien, die durch Resonanz [2]) gestört sind, haben wir eingeklammert. In den ganz entsprechend gebauten Spektren von Al II und Si III [3]) sind die F-Terme durch Resonanzeffekte so stark gestört [4]), daß wir nur die Triplett-G-Terme ($K = 4{,}5$) zur Prüfung unserer Theorie heranziehen können. (Tabelle 4).

Tabelle 4.

	ν_0 (cm^{-1})	5 G-Term		6 G-Term	
		δ ber.	beob.	δ ber.	beob.
Al II	53 800	0,020	0,017	0,022	0,020
Si III	71 700	0,025	0,016	0,028	0,016

Bei den Spektren von Zn, Cd und Hg entsprechen schon den D-Termen nicht eindringende Bahnen, so daß wir auch diese nach unserer Theorie berechnen können. Bei Hg sind auch einige G-Terme

[1]) Nach Fowler, Report on Series in Line Spectra (London 1922). Singuletterme von Mg sind nicht bekannt; die von Ba sind sehr fraglich.

[2]) Vgl. G. Wentzel, ZS. f. Phys., erscheint demnächst.

[3]) Fowler, Phil. Trans. **225**, 1, 1925.

[4]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **77**, 43, 1925.

bekannt[1]). (Vgl. die folgenden Tabellen.) Wie die sonderbare Erscheinung, daß bei **sehr** hohen k und n die Quantendefekte δ manchmal negativ werden (Li, H-Terme von Hg), zu erklären ist, bleibt vorläufig noch dunkel[2]). Bei Hg ist die Bestimmung von ν_0 ziemlich unsicher, da die beiden Komponenten der Resonanzlinie schon verhältnismäßig stark getrennt sind.

Tabelle 5.

	ν_0 (cm^{-1})	3 D-Term			4 D-Term			5 D-Term		
		δ ber.	beobachtet		δ ber.	beobachtet		δ ber.	beobachtet	
			Sing.	Tripl.		Sing.	Tripl.		Sing.	Tripl.
Zn	48 900	0,12	0,13	0,09	0,13	0,16	0,09	0,14	0,18	0,09
Cd	45 400	0,14	0,13	0,10	0,16	0,15	0,09	0,16	0,17	0,09
Hg	40 000	0,18	0,08	0,07	0,20	0,07	0,06	0,21	0,07	0,06

Tabelle 6.

	ν_0 (cm^{-1})	4 F-Term			5 F-Term		
		δ ber.	beobachtet		δ ber.	beobachtet	
			Sing.	Tripl.		Sing.	Tripl.
Zn	48 900	0,021	—	0,022	0,024	—	0,031
Cd	45 400	0,025	—	0,029	0,028	—	0,033
Hg	40 000	0,032	0,024	0,025	0,036	0,029	0,026

Tabelle 7.

	ν_0 (cm^{-1})	5 G-Term		6 G-Term	
		δ ber.	beob. Tripl.	δ ber.	beob. Tripl.
Hg	40 000	0,0089	0,0044	0,0099	0,006

§ 4. **Die alkalischen Erden und die Lithiumreihe.** Bei den Spektren der Atome mit zwei äußeren Elektronen hatte uns die Annahme zum Ziele geführt, daß sich der Atomrumpf verhält wie ein isotroper Oszillator mit der Resonanzfrequenz des betreffenden Funkenspektrums.

Einen Atomrumpf mit zwei locker gebundenen Elektronen werden wir dementsprechend durch zwei derartige Oszillatoren ersetzen, denen wir die Funkenfrequenz $1\,S - 2\,P$ des Singulettsystems zuordnen. Die häufig als Resonanzlinie bezeichnete Frequenz $1\,S - 1\,p_1$ kommt als Interkombination nicht in Frage. Wir setzen daher $\nu_0 = 1\,S - 2\,P$.

[1]) Hansen, Takamine und Werner, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab; Mathematisk-fysiske Meddeleser V, 3.

[2]) Vgl. E. Schrödinger, l. c.

Diese Funkendifferenzen sind bis jetzt nur bei Al und Si II gemessen. Tabelle 8 gibt den Vergleich von Theorie und Beobachtung für die F-Terme dieser Elemente.

Tabelle 8.

	ν_0 (cm^{-1})	4 F-Term		5 F-Term		6 F-Term	
		δ ber.	beob.	δ ber.	beob.	δ ber.	beob.
Al	59 845	0,029	0,031	0,032	0,036	0,034	0,041
Si II	82 857	0,060	0,060	0,067	0,072	0,071	0,078

Bei den Spektren der Lithiumreihe[1]) (Li I, Be II usw.), in der ja der Atomrumpf ebenfalls aus zwei Elektronen, den K-Elektronen besteht, kommt als Resonanzfrequenz nur die Funkenlinie $1\,S - 2\,P$ in Betracht, die der K_α-Linie der Röntgenspektren entspricht. Da genaue Daten leider nicht verfügbar sind, benutzen wir die von Millikan und Bowen für K_α interpolierten Werte[2]). Auf die bei den höheren Termen der diffusen und Bergmannserie von Li auftretende Anomalie haben wir schon hingewiesen. Indessen ist hier auch Vorsicht gegenüber den experimentellen Daten am Platz. In Tabelle 9 vergleichen wir theoretische und experimentelle Daten an Hand der $2\,P$- und $3\,D$-Terme der betreffenden Elemente. Die systematischen Abweichungen am Schluß unserer Tabelle sind wohl auf die rohe Berechnung von ν_0 zurückzuführen.

Tabelle 9.

Spektrum	$\nu_0 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1}	2 P-Term		3 D-Term	
		δ ber.	beob.	δ ber.	beob.
Li I	4,6	0,037	0,041	0,0027	0,0020
Be II	9,2	0,037	0,041	0,0027	0,0024
B III	15,8	0,028	0,042	0,0020	0,0026
C IV	23	0,023	0,038	0,0017	—

§ 5. Die Spektren der Alkalien und der zugehörigen „Stripped Atoms". Schon Born und Heisenberg einerseits und Schrödinger andererseits haben die Spektren der Alkalien durch die Annahme zu erklären versucht, daß das elektrische Feld des Valenzelektrons im Atomrumpf einen Dipol induziert, der dann wieder auf das

[1]) R. A. Millikan und I. S. Bowen, Nature **114**, 380, 1924.

[2]) Dieselben, Phys. Rev. **1**, 1, 1924. Auf ähnliche Werte führen Elektronenstoßmessungen. Vgl. K. T. Compton und F. L. Mohler, Bull. Nat. Res. Council **9**, 1, 1924.

äußere Elektron zurückwirkt. Die genannten Autoren haben auf Grund dieser Theorie aus den beobachteten Termgrößen plausible Werte für die Polarisierbarkeit α berechnet.

Wir werden umgekehrt auf Grund der hier zugrunde gelegten Anschauung über die Wechselwirkung zwischen Leuchtelektron und Rumpf eine Abschätzung der Rydbergkorrektion in den Alkalispektren geben, was einer Berechnung der Terme gleichkommt. Den Rumpf der Alkaliatome werden wir im Anschluß an die Theorie des periodischen Systems als ein Aggregat von sechs harmonischen Oszillatoren betrachten, die den sechs Elektronen der L_{21}- und L_{22}-Schale entsprechen [1]). Diesen Oszillatoren ordnen wir wieder die Resonanzfrequenz ν_0 des betreffenden Funkenspektrums zu. Letztere ist nicht direkt gemessen, wohl aber ist die Ionisierungsspannung J der Alkaliionen bekannt [2]). In Analogie zu den Edelgasen [3]) können wir ν_0 ungefähr gleich $0{,}8 \,.\, J$ setzen. Die relativistischen Dubletts wie (L_{21}, L_{22}) können wir in eins zusammenziehen. Dieses ν_0 entspricht in gewissem Sinne den stärksten Linien der L- (bzw. M-, N- ...)Serie. In Tabelle 10 vergleichen wir die berechneten Rydbergkorrektionen δ_1 $(= \delta_{n=\infty})$ mit den beobachteten. Die D-Bahnen von K und Rb kommen anscheinend bereits in die Nähe der M-, bzw. N-Schale, die von Cs sind bereits ausgesprochene Tauchbahnen, weshalb sie in der folgenden Tabelle eingeklammert sind. Bei den F-Termen kommen Tauchbahnen nicht mehr in Frage und dementsprechend fällt auch der Vergleich zwischen Rechnung und Beobachtung durchweg befriedigend aus.

Tabelle 10.

	$J \,.\, 10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}$	$\nu_0 \,.\, 10^{-5}$	δ_1 der D-Terme		δ_1 der F-Terme	
			ber.	beob.	ber.	beob.
Na	3,15	2,52	0,035	0,017	0,006	0,002
K	1,92	1,54	0,094	(0,25)	0,017	0,01
Rb	1,70	1,36	0,12	(0,35)	0,022	0,02
Cs	1,43	1,14	0,17	(0,45)	0,032	0,03

Weniger sicher sind die Werte der ν_0 bei den Spektren der Reihe Na I, Mg II, Al III ... Wir benutzen als ν_0 die von Millikan und Bowen [4])

[1]) Bei Annahme von acht Oszillatoren wären sämtliche im folgenden berechneten δ_1-Werte mit 1,33 zu multiplizieren.

[2]) Mohler, Scient. Pap. Bur. of Stand. **20**, 167; 1925 (bes. Tabelle 7).

[3]) G. Hertz und R. K. Kloppers, ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925.

[4]) R. A. Millikan und I. S. Bowen, Phys. Rev. **1**, 1, 1924 (Fig. 2). Die dort gegebene Deutung dieser Linien ist ziemlich unsicher. Die beiden Na-Linien

mit L_α bezeichnete Frequenz, die zum mindesten näherungsweise der Funkenresonanzfrequenz der edelgasähnlichen Spektren entspricht. Tabelle 11 gibt den Vergleich mit den Beobachtungen[1]), wobei zu beachten ist, daß die ν_0 von Si ab extrapoliert und wahrscheinlich zu groß sind.

Tabelle 11.

	Z	$\nu_0 . 10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}$	3 D-Terme		4 F-Terme		5 G-Terme	
			δ ber.	beob.	δ ber.	beob.	δ ber.	beob.
Na . . .	1	2,66	0,024	0,011	0,0045	0,0016	0,0012	0,0010
Mg . . .	2	4,32	0,037	0,031	0,0068	0,0035	0,0018	—
Al . . .	3	6,16	0,040	0,051	0,0075	0,0048	0,0020	0,0027
Si . . .	4	8,28	0,040	0,065	0,0074	0,0056	0,0020	0,0029
P	5	10,7	0,037	0,074	0,0069	0,0063	0,0019	0,0032
S	6	13,4	0,034	0,079	0,0063	0,0068	0,0017	0,0035

Die numerische Übereinstimmung ist nicht besonders gut, doch wird wenigstens die Größenordnung und der charakteristische Gang der beobachteten δ einigermaßen richtig wiedergegeben.

Born und Heisenberg (l. c.) haben die Polarisierbarkeit der neonartigen Atomrümpfe durch eine im wesentlichen empirische Formel von der Art:

$$\alpha = C(Z - s)^{-3} \tag{6}$$

mit zwei verfügbaren Konstanten dargestellt. Diese steht mit unseren Ansätzen (2) in Widerspruch und scheint keine theoretische Berechtigung zu haben.

§ 6. Theoretische Begründung unserer Ansätze. Die Behauptung, daß auch kompliziertere Atomrümpfe kein konstantes Quadrupolmoment hätten, scheint zunächst ziemlich willkürlich zu sein. Indessen hat schon Stern[2]) darauf hingewiesen, daß den Atomen ein weit höherer Grad von elektrischer Symmetrie zukommen müsse, als dies nach den üblichen Modellvorstellungen zu erwarten ist.

Eine tiefergehende korrespondenzmäßige Begründung des Fehlens konstanter Quadrupolmomente verdankt Verf. einer freundlichen Mitteilung der Herren Wentzel und Pauli: Rein klassisch gerechnet ist

können besser als Analoga der von Hertz gemessenen Neon-Resonanzlinien gedeutet werden, wie auch die Übereinstimmung des in Tabelle 10 berechneten ν_0 mit dem beobachteten (Tabelle 11) zeigt. Vgl. P. Jordan, ZS. f. Phys. **31**, 877, 1925.

[1]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **3**, 295, 1925.

[2]) O. Stern, ZS. f. Phys. **7**, 249, 1922; W. Gerlach, Phys. ZS. **26**, 816, 1925.

die Summe der Quadrupolenergien, genommen über alle kontinuierlichen Orientierungen zweier Bahnen, gleich Null. Eine S-Bahn hat jedoch nach der Quantentheorie zwei feste Orientierungen, die beide die gleiche Quadrupolenergie ergeben. Nimmt man an, daß die Summe der Quadrupolenergien — genommen über alle diskontinuierlichen Orientierungen — auch in der Quantentheorie gleich Null ist, so muß man schließen, daß die einzelne S-Bahn kein konstantes Quadrupolmoment haben kann. Ebenso sieht man leicht, daß abgeschlossene Schalen keine konstanten Quadrupolmomente haben können. Dagegen dürfte unsere Schlußweise z. B. auf die Spektren von C und Si kaum anwendbar sein, da hier das Ion sich in einem P-Zustand befindet.

Zum Schluß möge bemerkt werden, daß die Annahme unserer polarisierbaren Elektronenbahnen im Atomrumpf wahrscheinlich unter sehr viel allgemeineren Gesichtspunkten zu rechtfertigen ist. Reiche und Thomas[1]) haben von quantentheoretischen Betrachtungen aus das elektrische Moment eines Atoms für Röntgenstrahlen berechnet, indem sie die Eigenfrequenzen des Atoms gegen die Röntgenfrequenz vernachlässigten und ihren „Summensatz" zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten heranzogen. Wenn wir in unserem Falle umgekehrt die sichtbare Frequenz gegen die Eigenfrequenzen des Atomrumpfes vernachlässigen und diese auf die Resonanzlinie zusammenziehen, so kommen wir für das elektrische Moment auf dem gleichen, also ebenfalls quantentheoretischen Wege zu unserer Ausgangsgleichung (2) (elektrisches Moment für die Feldstärke 1), in der dann $3p$ die Anzahl der im Summensatz von Reiche und Thomas vorkommenden Freiheitsgrade der Elektronen, also p die Anzahl dieser Elektronen bedeutet.

G. Wentzel hat kürzlich die Wechselwirkung zweier Elektronenbahnen nach der Störungsmethode behandelt und eine unserer Gleichung (3) ganz ähnliche Formel erhalten. Wie man sieht, sind die entwickelten Formeln von speziellen Modellvorstellungen weitgehend unabhängig.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Geheimrat Prof. Sommerfeld und Herrn Privatdozent Dr. Wentzel möchte ich zum Schluß für vielfache Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

München, Institut für theoretische Physik.

---

[1]) F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwissenschaften **11**, 584, 1923.

Zur Thermodynamik und Statistik der Quantenprozesse. (Beitrag zur Intensitätsfrage der Spektrallinien.)

Von **Walter Heitler** in München.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Januar 1926.)

In der thermodynamischen Behandlung der Strahlungsgleichgewichte wird das Massenwirkungsgesetz angewandt, wobei die Strahlung als selbständiger chemischer Stoff fungiert; als Konzentrationen sind dabei im Falle „verdünnter“ Strahlung (Wiensches Gesetz) die Dichten im Phasenraum einzusetzen, im Falle konzentrierterer Strahlung dagegen gewisse „aktive“ Phasendichten. — In der statistischen Behandlung der Prozesse wird mittels einer von Bose angegebenen Methode gezeigt, wie man analog zur Statistik eines Zustandes eine Statistik der Prozesse aufbauen kann. Man gelangt zu je einem Ausdruck für die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ eines Prozesses in der klassischen und in der Boseschen Statistik. Die Gleichgewichtsbedingung liefert die statistische Begründung für die im ersten Teile gemachten Festsetzungen. Die Ausdrücke für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines Prozesses werden auf die Intensitätsfrage der Spektrallinien angewandt. Es werden die Intensitäten zweier verschiedener Serien — in Übereinstimmung mit der Erfahrung — verglichen. Schließlich wird gezeigt, daß man mittels der Boseschen Statistik — aus gewissen der Erfahrung entnommenen Annahmen — die Summenregeln erhalten kann, was mit Hilfe der klassischen Statistik unmöglich ist.

Einleitung. In einer kürzlich erschienenen Arbeit [1]) habe ich gezeigt, daß sich das Gleichgewichtsschema der Quantenprozesse wesentlich vereinfachen läßt, wenn man die Übergangswahrscheinlichkeiten (Anzahl der Elementarprozesse in der Zeiteinheit) nicht proportional der Dichte der Strahlung, sondern proportional der Dichte der Strahlung im Phasenraum setzt. Auch wenn Übergänge beispielsweise durch Elektronen induziert werden, ist es nützlich, die Übergangswahrscheinlichkeiten proportional der Dichte im Phasenraum anzusetzen. Die Vereinfachung besteht dann in folgenden zwei Punkten: 1. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden in beiden Richtungen gleich. 2. Verwendet man die Gleichgewichtsbedingung dazu, um die Phasendichte eines an dem Prozeß beteiligten „Stoffes“ (z. B. der Strahlung) auszurechnen, so treten keinerlei erst aus der Erfahrung zu bestimmende Größen auf. Das angegebene Schema enthält aber noch einen Ansatz, der von einem rein quantenhaften (ohne Analogie zur klassischen Theorie) Standpunkt aus schwer verständlich ist: Die „B-Prozesse“ (erzwungene Ausstrahlungen). Durch sie wird außerdem eine Unsymmetrie der Gleichgewichtsbedingung

---

[1]) W. Heitler, ZS. f. Phys. **34**, 526, 1925.



hervorgerufen, indem die eine Richtung des Prozesses (die der Emission) bevorzugt scheint. Würde man die B-Prozesse weglassen, so würde die Strahlung in der Gleichgewichtsbedingung eine völlig gleiche Rolle spielen, wie die materiellen Teilnehmer des Prozesses. Allerdings könnte dann Gleichgewicht nur mit einer Strahlung bestehen, die nach dem Wienschen Gesetz verteilt ist. Es wird sich nun tatsächlich herausstellen, daß diese B-Prozesse keine Daseinsberechtigung haben. Daher führt die klassische Statistik [im Gegensatz zu der von Bose[1]) und Einstein[2]) begründeten Statistik] zum Wienschen Strahlungsgesetz und nicht zum Planckschen. Erst die neue Statistik führt — auch bei der Betrachtung des Strahlungsgleichgewichts — zum Planckschen Gesetz. Das hat schon Bose[3]) in einer zweiten Arbeit gezeigt. Auch da existieren keine B-Prozesse, und die Symmetrie der Gleichgewichtsbedingung bleibt gewahrt. Die Strahlung tritt völlig gleichberechtigt neben den materiellen Teilnehmern des Prozesses auf. Diese Gleichberechtigung von Strahlung und Materie legt es überhaupt nahe, die Quantenprozesse direkt als chemische Reaktionen aufzufassen, bei denen die Strahlung als selbständiger chemischer Stoff fungiert. Wir werden demgemäß im ersten Abschnitt die Quantenprozesse einer rein chemisch-thermodynamischen Behandlung unterziehen. Im zweiten — statistischen — Abschnitt sollen dann die in I. gemachten Festsetzungen tiefer — statistisch — begründet werden, unter Benutzung der von Bose[3]) in seiner zweiten Arbeit angegebenen Methode. Diese Methode wird sich ferner als fruchtbar erweisen für manche Fragen, die die Häufigkeit der Prozesse auch im Nichtgleichgewicht betreffen, insbesondere für die Intensität der Spektrallinien.

I. Thermodynamische Behandlung des Strahlungsgleichgewichts.

§ 1. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Strahlungsgleichgewicht (klassische Theorie). Um die Quantenprozesse einer rein thermodynamischen Behandlung und insbesondere dem Massenwirkungsgesetz unterwerfen zu können, bedarf es zunächst einer präzisen Definition dessen, was eine „Reaktion" genannt werden soll. Nach dem in der Einleitung Gesagten setzen wir fest: Betrachten wir den Phasenraum eines jeden an der Reaktion teilnehmenden Stoffes (also auch der Strahlung!), so soll als „chemischer Stoff" das betrachtet

[1]) Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.
[2]) Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261, Nr. 22, und die folgenden Arbeiten.
[3]) Bose, ZS. f. Phys. **27**, 384, 1924.

werden, was in einer einzigen Phasenzelle enthalten ist[1]). Eine „Reaktion" verläuft dann zwischen ganz bestimmten Phasenzellen. Mit dieser Festsetzung würden wir uns allerdings manchmal in Widerspruch begeben mit dem ursprünglichen Sinne des Wortes Reaktion: Betrachten wir beispielsweise den Emissions- und Absorptionsprozeß eines Bohrschen Atoms. Ein solches hat eigentlich zwei voneinander unabhängige Phasenräume (d. h. die Verteilung über den einen Phasenraum ist unabhängig von der über den anderen): 1. der Phasenraum des Schwerpunktes, 2. der Phasenraum der inneren Freiheitsgrade. Der Zustand eines Atoms ist erst durch die Koordinaten in beiden Phasenräumen beschrieben. Für unsere Rechnung haben wir an sich als chemischen „Stoff" die Teilchen einer Phasenzelle im einen Phasenraum, die sich gleichzeitig auch in einer bestimmten Phasenzelle des anderen Phasenraumes befinden, zu nehmen. Nun ist aber offenbar z. B. für den Emissionsprozeß eines Bohrschen Atoms die Geschwindigkeit des Atoms vollkommen gleichgültig. Wir ergänzen daher unsere Festsetzung folgendermaßen:

Soll bei einem Prozeß der Inhalt mehrerer Phasenzellen als ein Stoff betrachtet werden, so ist über alle diese Zellen zu integrieren. Im Falle des Bohrschen Atoms heißt das: Es ist über alle Geschwindigkeiten des Schwerpunktsphasenraums zu integrieren. Die Phasendichte ist also nur in dem Phasenraum der inneren Freiheitsgrade zu nehmen. Diese Phasendichte ist dann aber direkt gleich der Anzahl der Atome, die sich auf dem betreffenden Niveau befinden. Nur wenn dieses Niveau entartet ist (mehrere Zellen gleicher Energie), ist noch durch das statistische Gewicht des Niveaus zu dividieren. Diese Festsetzung wird sich bald als nützlich erweisen, und wird im zweiten Abschnitt noch näher begründet werden.

Wir schreiben nun die Gleichgewichtsbedingung für das Bohrsche Atom in Form des Massenwirkungsgesetzes hin. Als Konzentration setzen wir die Dichte im Phasenraum ein. Nun ist es gerade für Prozesse, die mit Lichtemission oder -absorption verlaufen, charakteristisch, daß es eigentlich zwei Prozesse gibt, die die materiellen Teilnehmer des „Prozesses" vom Anfangszustand in den Endzustand befördern: Der eine ist der Emissions- bzw. Absorptionsprozeß. Andererseits aber kann in jedem Falle der Prozeß auch auf rein thermischem Wege geleitet werden, ohne

[1]) Diese Festsetzung ist gelegentlich schon von Einstein u. a. gemacht worden. Es gehört dazu die Annahme, daß der Inhalt verschiedener Zellen durch semipermeable Wände tatsächlich getrennt werden kann.



Strahlungsemission und -absorption. Das kommt daher, daß Strahlung vollkommen in Wärme verwandelt werden kann. Ein Bohrsches Atom kann also zwischen den beiden Niveaus i und k ($k > i$) zweierlei Reaktionen ausführen:

1. Die rein thermische Reaktion mit der Wärmetönung

$$Q = \varepsilon_k - \varepsilon_i. \tag{1}$$

Die Reaktion entspricht durchaus in der Chemie einer Umwandlung von Isomeren ineinander, die auch unter Wärmetönung verläuft. Es gilt dann

$$\frac{\varrho_k}{\varrho_i} = \frac{N_k}{N_i} = K_1(T, V) \quad \text{(Massenwirkungsgesetz).} \tag{2}$$

(ϱ_i „Dichte" der Bohrschen Atome im i-Zustand)

und

$$\frac{d \ln K_1}{d T} = \frac{Q}{k T^2} \quad \text{(Reaktionsisotherme)} \tag{3}$$

oder

$$K_1 = k_1 e^{-\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_i}{k T}} \quad \text{(Boltzmannscher Satz).} \tag{4}$$

2. Die Lichtemission und -absorption. Dabei gilt

$$Q = 0. \tag{1'}$$

Die Reaktion entspricht in der Chemie etwa einer Dissoziation vom Typus

$$A + B \rightleftarrows AB,$$

wobei die Dissoziationswärme gleich Null ist. Hier heißt die entsprechende Gleichung

$$\text{Atom im Zustand } i + h\nu = \text{Atom im Zustand } k.$$

Daraus folgt:

$$\frac{\varrho_k}{\varrho_i \varrho_\nu} = \frac{N_k}{N_i \varrho_\nu} = K_2 \quad \text{(Massenwirkungsgesetz).} \tag{2'}$$

(ϱ_ν Dichte der Strahlung im Phasenraum.)

$$\frac{d \ln K_2}{d T} = 0 \tag{3'}$$

oder

$$K_2 = k_2. \tag{4'}$$

Setzt man voraus, wie das bis jetzt immer geschah, daß das rein thermische Gleichgewicht der materiellen Komponenten durch die Anwesenheit der Strahlung nicht gestört wird, so kann man aus der Reaktion 1. den Ausdruck für N_k/N_i übernehmen und es folgt:

$$\varrho_\nu = \frac{k_1}{k_2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad \text{(Wiensches Strahlungsgesetz).} \tag{5}$$

§ 2. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes. In den Überlegungen des vorigen Paragraphen blieb noch eine Integrationskonstante k_1 bzw. k_2 unbestimmt. Diese Integrationskonstante hängt weder von den Dichten noch von der Temperatur oder dem Volumen ab. Sie kann also nur den Sinn haben, daß sie das gegenseitige Verhältnis der Einheitsvolumina der Phasenräume bei den verschiedenen Stoffen festlegt. Durch geeignete Wahl dieser Einheitsvolumina können wir diese Konstante zu 1 machen. Wir behaupten, daß diese Wahl dann getroffen ist, wenn als Einheitsvolumen die Größe h^s einer Phasenzelle (eine universelle Konstante) gewählt wird. In der Tat drückt (4), (4') bzw. (5) bei dieser Wahl der Phasenzellen nur dann den Inhalt der Quantenstatistik bzw. das Wiensche Gesetz richtig aus, wenn $k = 1$ gesetzt wird. Das ist gerade das Ergebnis — in anderer Form ausgesprochen — der anfangs zitierten Arbeit (wenn man dort die B-Prozesse überall wegläßt).

Wir wollen jetzt allgemein beweisen, daß durch Wahl der universellen Größe h^s als Einheitsvolumen des Phasenraums die Konstante des Massenwirkungsgesetzes für eine bestimmte Klasse von Prozessen — speziell die Strahlungsprozesse — gleich 1 wird. Betrachten wir wieder die beiden obigen Prozesse: Das charakteristische für den zweiten Prozeß war, daß die Strahlung mit in das Massenwirkungsgesetz einbezogen wurde und dadurch die Wärmetönung $Q = 0$ wurde. Allgemein, behaupten wir, wird die Konstante k dann gleich 1, wenn die Wärmetönung Null ist.

Wir hatten oben festgesetzt, daß als chemischer Stoff der Inhalt einer Phasenzelle betrachtet werden soll. Eine solche Phasenzelle hat aber eine ganz bestimmte Energie ε_i (der Index bezieht sich auf den Stoff). Die Bedingung, daß die Wärmetönung des Prozesses verschwinden soll, kann dann dahin ausgesprochen werden, daß

$$\sum_{(i)} \varepsilon_i = 0. \tag{6}$$

Die Summe ist algebraisch über alle „Stoffe", auch über die Strahlung zu erstrecken. (Beispiel: Bohrsches Atom: hier gilt $\varepsilon_k - \varepsilon_i - h\nu = 0$.)

Ferner hatten wir vorausgesetzt: Die materiellen Teilnehmer des Prozesses sollen für sich allein schon im thermischen (also nicht nur Strahlungs-) Gleichgewicht sein. Die Bedingung dafür liefert die Thermodynamik. Es muß die algebraische Summe der thermodynamischen Potentiale (Ableitung der freien Energie nach den Teilchenzahlen) verschwinden. Es muß also sein

$$\sum_{(j)} f_{(j)} = 0. \tag{7}$$

Der Summationsindex j soll ausdrücken, daß die Summe auch über die materiellen Teilnehmer zu erstrecken ist. In f ist ferner die innere Energie nicht mehr mitzuzählen, weil Atome mit verschiedenen inneren Zuständen chemisch verschieden sind. f ist also nur der rein kinetische Anteil des thermodynamischen Potentials.

Zum Beweis unserer Behauptung haben wir jetzt nur noch nötig, den Ausdruck für die Phasendichte hinzuschreiben. Das hat Gibbs[1]) gelehrt. Nach Gibbs ist die Dichte im Phasenraum für irgend einen Stoff gegeben durch den Ausdruck

$$\varrho_i = e^{\frac{f_i - \varepsilon_i}{kT}}. \tag{8}$$

(Über den Gültigkeitsbereich dieser Formel wird noch im nächsten Paragraphen gesprochen werden.) Für die Strahlung ist nach (5) $\varrho_\nu = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$.

Bildet man nun das Produkt

$$\prod_{(i)} \varrho_i = \prod_{(i)} e^{\frac{f_i - \varepsilon_i}{kT}} = e^{\frac{\Sigma f_j - \Sigma \varepsilon_i}{kT}}, \tag{9}$$

wobei also für die Strahlung $f_\nu = 0$ zu setzen ist, so sieht man aus (6) und (7), daß dieses Produkt den Wert 1 annimmt. Damit ist unsere Behauptung bewiesen.

§ 3. **Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz. Einführung von Aktivitäten.** Unsere bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Strahlungsgleichgewichte zum Wienschen Strahlungsgesetz führt. Auf der anderen Seite ist es aber in der Chemie bekannt, daß das Massenwirkungsgesetz keine unbeschränkte Gültigkeit hat, sondern nur gilt, wenn die Moleküle aufeinander keine Kräfte ausüben (ideale Gase usw. oder verdünnte Lösungen). Trotzdem pflegt man dort auch für konzentrierte Lösungen das Massenwirkungsgesetz formal anzusetzen: Aber dann sind die darin vorkommenden Größen c nicht mehr die Konzentrationen, sondern haben eine andere Bedeutung: Man nennt sie Aktivitäten. Sie werden gerade so definiert, daß für sie das Massenwirkungsgesetz gilt und daß sie für verdünnte Lösungen in die Konzentrationen übergehen. Man kann sie auf einem allgemein gangbaren Wege einführen[2]).

---

[1]) W. Gibbs, Statistische Mechanik, deutsch von Zermelo. Leipzig 1905.

[2]) Formal macht man das so: Für verdünnte Lösungen heiße das thermodynamische Potential (die Ableitung der freien Energie bei konstantem Druck nach N_i) $\frac{\partial F}{\partial N_i} = f_i = f_i^0 + kT \ln \varrho_i$. Die Gleichgewichtsbedingung lautet

Ganz analog gilt unsere Gleichung (2′) nur für kleine Strahlungsdichten, solange nämlich das **Plancksche** mit dem **Wienschen** Strahlungsgesetz zusammenfällt. Wir können sie aber formal auch für hohe Strahlungsdichten ansetzen, indem wir unter ϱ_ν nicht die wahre Strahlungsdichte verstehen, die im chemischen Falle den Konzentrationen entspricht, sondern eine „aktive oder freie **Dichte**“, die der Aktivität entspricht, und gerade so wie letztere dadurch definiert ist, daß (2′) immer gelten soll. Verstehen wir unter ϱ_ν jetzt also die aktive Phasendichte, während wir die wahre Phasendichte mit u_ν bezeichnen wollen, so bleibt (2′) und damit (5) für beliebige Strahlungsdichten stets bestehen, (5) aber gilt jetzt für die aktive Phasendichte (mit $k = 1$ aus den in § 2 genannten Gründen): Da nach dem **Planckschen** Gesetz $u_\nu = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$, so folgt

$$\varrho_\nu = \frac{u_\nu}{1 + u_\nu}.$$

Warum dieser Zusammenhang zwischen der aktiven und der wahren Phasendichte besteht, darüber kann die Thermodynamik keine Antwort geben. Ebensowenig auf die zweite Frage: Was ist der Mechanismus, der dazu führt, daß gerade bei der Anwendung der Dichte (bzw. der freien Dichte) im Phasenraum das Massenwirkungsgesetz diese vereinfachte Gestalt annimmt? Diese Fragen werden nur durch eine tiefergehende **statistische** Behandlung der Gleichgewichte beantwortet werden.

Vorher aber wollen wir noch allgemein (ohne Spezialisierung auf einen bestimmten Prozeß oder eine bestimmte Statistik) angeben, welchen Wert die Aktivitäten bei Reaktionen haben, für die $\Sigma \varepsilon_i = 0$ ist. Dazu brauchen wir nur die Überlegungen des § 2 umzukehren. Wir hatten dort gesehen: Es müssen zwei Gleichungen bestehen

$$\Sigma f_j = 0 \quad \text{und} \quad \Sigma \varepsilon_i = 0,$$

unabhängig von jedem Massenwirkungsgesetz. Folglich muß auch eine Beziehung bestehen

$$e^{\frac{\Sigma f_j - \Sigma \varepsilon_i}{kT}} = 1, \tag{9a}$$

wieder unabhängig von jedem Massenwirkungsgesetz. Die Größe $e^{\frac{f - \varepsilon}{kT}}$

$\Sigma f_i = 0$ oder $kT \ln \Pi \varrho_i = - \Sigma f_i^0$. Für große Konzentrationen definiert man dann die Aktivitäten a_i durch die Gleichung $f_i = f_i^0 + kT \ln a_i$. Die Bedingung $\Sigma f_i = 0$ liefert dann auch jetzt $\ln \Pi a_i = - \frac{1}{kT} \Sigma f_i^0$, das Massenwirkungsgesetz.

ist aber nur bei idealen Lösungen die wahre Phasendichte. Ist sie es, bei nichtidealen Lösungen, nicht, so ist es jedenfalls nützlich, sie aktive oder freie Phasendichte zu nennen, aus dem Grunde, weil für sie 1. das Massenwirkungsgesetz gilt, und 2. weil sie im Grenzfall in die wahre Phasendichte übergeht.

II. Statistik der Prozesse.

§ 4. Thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Prozesse.

Die Methode, mittels deren man eine Statistik der Prozesse aufbauen kann, ist im wesentlichen schon von Bose[1]) in seiner zweiten Arbeit gegeben. Es mag aber trotzdem nützlich sein, hier noch einmal diese Theorie, besonders eine Gegenüberstellung der Ergebnisse, die die klassische und die neue Statistik liefert, unter etwas allgemeineren Gesichtspunkten darzustellen, weil durch die Anwendungen, die im nächsten Paragraphen besprochen werden sollen, eine eindeutige Entscheidung zwischen klassischer und Bose-Einsteinscher Statistik möglich zu sein scheint

Die Statistik der Prozesse ist vollkommen analog der bekannten Statistik eines Zustandes. In jeder Statistik eines Zustandes fragt man folgendermaßen: Auf wieviele Arten läßt sich ein gegebener „makroskopischer" Zustand durch „mikroskopische" Zustände realisieren (wobei alle einzelnen mikroskopischen Zustände a priori gleichwahrscheinlich sind)? Diese Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W. In der Art der Definition eines „mikroskopischen" und eines „makroskopischen" Zustandes aber unterscheiden sich die klassische Statistik und die Bose-Einsteinsche Statistik.

Wir wollen die Festsetzungen beider Theorien einander gegenüberstellen: Man kann die Beschreibung eines „Zustandes" in drei Stufen aufbauen, von denen jede folgende weniger genau ist als die vorhergehende. Die genaueste Beschreibung ist folgende:

1. Ein Zustand ist eindeutig definiert, wenn angegeben ist, in welcher (numeriert gedachten) Zelle jedes einzelne (numeriert gedachte) Teilchen sich befindet (mikroskopischer Zustand der klassischen Statistik). Die nächst ungenauere Beschreibung:

2. Ein Zustand ist definiert, wenn angegeben ist, wieviele Teilchen in jeder (numeriert gedachten) Zelle sitzen. Die Individualität der Teilchen ist gleichgültig. Dies ist der makroskopische Zustand der

[1]) Bose, ZS. f. Phys. 27, 384, 1924.

klassischen Theorie und gleichzeitig der mikroskopische Zustand der Bose-Einsteinschen.

3. Ein Zustand ist definiert, wenn angegeben ist, wieviele Zellen in jedem gegebenen Energiegebiet von der Breite ΔE eine gegebene Zahl r Teilchen enthalten ($r = 1$ bis ∞), Individualität der Zellen gleichgültig (makroskopischer Zustand der Einsteinschen Theorie).

Wir können uns das an folgendem Schema verbildlichen:

Klassische Theorie — Bose-Einsteinsche Theorie

3. . . . . . . ——————
2. —————— makroskopischer Zustand ——————
1. Genaueste Beschreibung —————— mikroskopischer Zustand (Komplexion) . . . .

Der unterste jeweils ausgezogene Strich bedeutet die Komplexion (mikroskopischer Zustand), wird also als a priori gleichwahrscheinlich angenommen. Die punktierten Striche bedeuten Zustandsbeschreibungen, die in der betreffenden Theorie nicht weiter interessieren. Auf gleicher Höhe stehende Striche besitzen also in den verschiedenen Theorien verschiedene Wahrscheinlichkeit.

Die Definition für den mikroskopischen Zustand wird in der klassischen Theorie aus der Annahme hergeleitet, daß für ein einzelnes Elementarteilchen a priori gleichwahrscheinlich gleich große Gebiete des Phasenraums sein sollen, unabhängig davon, ob und wieviele Teilchen sich in derselben Gegend des Phasenraums befinden (Hypothese der statistischen Unabhängigkeit der Elementarteilchen). Damit, daß die Bosesche Theorie eine andere Festsetzung über den Mikrozustand macht, gibt sie die Hypothese der statistischen Unabhängigkeit auf.

Das Resultat ist in beiden Theorien natürlich grundverschieden. Der Grund ist die vorderhand noch rätselhafte „statistische Beeinflussung" der Elementarteilchen in der Bose-Einsteinschen Theorie, die sich in dem anderen Gleichwahrscheinlichkeitsansatz ausdrückt. Über die physikalische Natur dieser statistischen Beeinflussung ist, abgesehen von einem Deutungsversuche von Landé[1]), nichts Näheres bekannt.

Die Beschreibung eines Prozesses kann man nun ganz analog durchführen, wie die Beschreibung eines Zustandes. Wir schließen direkt an das obige Schema an:

---

[1]) Landé, ZS. f. Phys. **33**, 571, 1925.

1. Ein Prozeß ist eindeutig definiert, wenn angegeben ist, welches einzelne Teilchen an dem Prozeß teilnimmt (mikroskopische Beschreibung der klassischen Theorie).

2. Ein Prozeß ist definiert, wenn angegeben ist, aus welcher Zelle das Teilchen stammt, das an dem Prozeß teilnimmt, oder kurz, welche Zelle daran teilnimmt (makroskopische Beschreibung der klassischen Theorie, zugleich mikroskopische der Bose-Einsteinschen).

3. Ein Prozeß ist definiert, wenn angegeben ist, welche Energie ε und welche Teichenzahl r die Zelle hatte, aus der das Teilchen stammte, das an dem Prozeß teilnimmt [makroskopische Beschreibung der Bose-Einsteinschen Theorie][1]).

In beiden Theorien wird gefragt: Auf wieviele Arten kann der makroskopische Prozeß (der obere ausgezogene Strich unseres Schemas) durch mikroskopische Prozesse (der untere ausgezogene Strich) realisiert werden? Der Zahl der Realisationsmöglichkeiten setzen wir die Wahrscheinlichkeit des Prozesses proportional.

Betrachten wir nun irgend einen Prozeß, der durch die Gleichung charakterisiert sei

$$A_1 + A_2 + \cdots + A_n \rightleftarrows B_1 + B_2 + \cdots + B_m.$$

Jeder „Stoff" A und B habe seinen Phasenraum und seine Zellen. Dann muß in der klassischen Theorie gefragt werden: Auf wieviele Arten kann der Prozeß, zwischen den für jeden „Stoff" jeweils genau vorgegebenen Zellen realisiert werden? Eine bestimmte Realisationsmöglichkeit ist dann durch die Angabe der Nummern aller reagierenden Teilchen für jeden Stoff gegeben. Die Zahl der Realisationsmöglichkeiten für den Austritt eines Teilchens aus einer bestimmten Zelle ist dann r_{A_i}, wenn r_{A_i} die Zahl der Teilchen in der Zelle A_i ist; für den Eintritt eines Teilchens in eine Zelle aber ist die Zahl der Realisationsmöglichkeiten gleich 1. Folglich ist die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" für den Prozeß in der Richtung von links nach rechts

$$F \prod_{A_i} r_{A_i} \quad (F \text{ Konstante}) \tag{10}$$

[1]) Diese Festsetzung behauptet also, daß alle verschiedenen Zellen gleicher Energie und gleicher Molekülzahl r für den Prozeß gleichberechtigt sind. Das ist aber nach dem Korrespondenzprinzip durchaus nicht der Fall. Vielmehr hängt da die Wahrscheinlichkeit eines Prozesses noch durchaus von der Zellennummer. d. h. von den speziellen Eigenschaften (Koordinaten) der Zelle ab. Ob unsere Festsetzung, die hier also nur aus Analogiegründen zur Statistik des Zustandes gemacht wird, richtig ist, kann natürlich nur die Erfahrung entscheiden.



in der umgekehrten Richtung

$$F\prod_{B_k} r_{B_k}.$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann

$$\prod r_{A_i} = \prod r_{B_k}. \qquad (11)$$

Das ist aber genau Gleichung (9), wenn man bedenkt, daß die r bei der getroffenen Wahl von h^3 als Einheitsvolumen die Phasendichten sind.

Hiermit ist gezeigt, daß die klassische Statistik mit Notwendigkeit auf die Festsetzungen des § 1 führt (siehe die dortige Definition der Reaktion und des chemischen Stoffes), und auch somit auf das Gesetz der verdünnten Gase und Strahlung.

Genau die gleiche Überlegung führen wir jetzt für die Bose-Einsteinsche Statistik durch. Eine bestimmte Realisierungsmöglichkeit ist dann charakterisiert, wenn die Nummer aller Zellen angegeben wird, aus denen ein Teilchen ein- oder austritt.

Hier muß folgendermaßen gefragt werden: Jeder der Stoffe A und B besitzt in einem vorgegebenen engen Energiebereich (eventuell durch den Prozeß bestimmt, sonst beliebig) eine Anzahl Quantenzellen, von denen wiederum ein gewisser Bruchteil eine vorgegebene Zahl r Teilchen enthält. Findet der Prozeß in der Richtung von links nach rechts statt, so ist dazu notwendig, daß je ein Teilchen der Stoffe A aus einer Zelle verschwindet. Enthielt die Zelle vorher r Teilchen, so enthält sie jetzt nur noch $r - 1$ Teilchen, sie ist also aus der Gruppe der Zellen mit r Teilchen zu der Gruppe mit $r - 1$ Teilchen übergetreten. Ferner ist zu dem Prozeß notwendig, daß je ein Teilchen der Stoffe B in eine Zelle eintritt, mithin eine Zelle der Stoffe B aus der Gruppe mit $s - 1$ Teilchen zu der Gruppe mit s Teilchen übergeht. Wir haben nun zu fragen: Auf wieviele Weisen kann es geschehen, daß je eine Zelle A_i von r_i zu $r_i - 1$, und eine Zelle B_i von $s_i - 1$ zu s_i übergeht? Wir geben uns also eine Reihe von Zahlen $r_1, r_2 \ldots r_n, s_1, s_2 \ldots s_m$ vor, so daß die Zahl der Zellen, die zu den Stoffen $A_1 \ldots A_n, B_1 \ldots B_m$ gehören und die $r_1 \ldots r_n, s_1 \ldots s_m$ Teilchen enthalten, und die die vorgegebene Energie $\varepsilon_{A_1} \ldots \varepsilon_{A_n}$, $\varepsilon_{B_1} \ldots \varepsilon_{B_m}$ haben, gleich ist $p_{r_1}^{(\varepsilon_{A_1})} \ldots p_{r_n}^{(\varepsilon_{A_n})}, p_{s_1}^{(\varepsilon_{B_1})} \ldots p_{s_m}^{(\varepsilon_{B_m})}$. Wie oft kann der Prozeß zwischen vorgegebenen $\varepsilon_{A_1} \ldots \varepsilon_{A_n}$, $\varepsilon_{B_1} \ldots \varepsilon_{B_m}$ und $r_1 \ldots r_n, s_1 \ldots s_m$ realisiert werden? Daß irgend eine Zelle A_1 von r_1 zu $r_1 - 1$ übergeht, kann offenbar auf $p_{r_1}^{(\varepsilon_{A_1})}$ fache Weise realisiert werden.

Demgemäß ist die Zahl der Realisationsmöglichkeiten für den Prozeß von links nach rechts (die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des jetzt makroskopisch definierten Prozesses)

$$F p_{r_1}^{(\varepsilon_{A_1})} \cdot p_{r_2}^{(\varepsilon_{A_2})} \ldots p_{r_n}^{(\varepsilon_{A_n})} \cdot p_{s_1-1}^{(\varepsilon_{B_1})} \ldots p_{s_m-1}^{(\varepsilon_{B_m})}. \tag{12}$$

Und die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$p_{r_1}^{(\varepsilon_{A_1})} \ldots p_{r_n}^{(\varepsilon_{A_n})} \cdot p_{s_1-1}^{(\varepsilon_{B_1})} \ldots p_{s_m-1}^{(\varepsilon_{B_m})} = p_{r_1-1}^{(\varepsilon_{A_1})} \ldots p_{r_n-1}^{(\varepsilon_{A_n})} \cdot p_{s_1}^{(\varepsilon_{B_1})} \ldots p_{s_m}^{(\varepsilon_{B_m})}$$

oder

$$\prod_{i=1}^{i=n} \frac{p_{r_i}^{(\varepsilon_{A_i})}}{p_{r_i-1}^{(\varepsilon_{A_i})}} = \prod_{i=1}^{i=m} \frac{p_{s_i}^{(\varepsilon_{B_i})}}{p_{s_i-1}^{(\varepsilon_{B_i})}}. \tag{13}$$

Das ist die Gleichgewichtsbedingung der Bose-Einsteinschen Statistik.

Es ist hier also, um die Analogie mit den Festsetzungen des § 1 herzustellen, definiert: Ein chemischer Stoff ist der Inhalt aller Phasenzellen mit gleichem ε und r, und eine Reaktion verläuft zwischen Zellen mit vorgegebenem ε und r. Auch hier gilt die Zusatzfestsetzung: Ist für einen Prozeß eine Energie ε unwesentlich, so ist in (12) über alle diese Energien zu integrieren.

Wir machen jetzt Gebrauch von den speziellen Beziehungen der Bose-Einsteinschen Statistik. Diese liefert:

$$p_r^{(\varepsilon)} = \left(1 - e^{\frac{f-\varepsilon}{kT}}\right) e^{\frac{f-\varepsilon}{kT} r}. \tag{14}$$

[Gleichung (9) der oben zitierten Einsteinschen Arbeit. f ist dabei $-AkT$, A der Einsteinsche „Entartungsparameter"; über die physikalische Bedeutung von f siehe unten.]

Aus (14) folgt:

$$\frac{p_r^{(\varepsilon)}}{p_{r-1}^{(\varepsilon)}} = e^{\frac{f-\varepsilon}{kT}}. \tag{15}$$

Für die Strahlung ist, wie aus der Boseschen Arbeit zu ersehen ist, f wegzulassen [1]), also

$$\frac{p_r^{(\nu)}}{p_{r-1}^{(\nu)}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{15a}$$

[1]) Daß für die Strahlung f verschwindet, rührt nach Einstein daher, daß die Strahlung ein „gesättigtes ideales Gas" bildet. Ein solches besitzt einen vom Volumen unabhängigen Druck, der durch isotherme Kompression nicht erhöht werden kann. Beim Komprimieren wird Strahlung absorbiert, bzw. fallen Moleküle ohne Energie aus. Vgl. Einstein l. c.



Diese Verhältnisse hängen gar nicht mehr von r ab, gelten also für alle Zahlenkombinationen r_i, s_i.

Die physikalische Bedeutung von f ist leicht einzusehen; bildet man nach **Einstein** die freie Energie, so erhält man

$$F = fN + kT \sum_s \ln \left(1 - e^{\frac{f - \varepsilon_s}{kT}}\right). \tag{16}$$

[Gleichung (14) bei **Einstein**, in der irrtümlich ε und ln vertauscht ist.] ε_s ist die Energie der $s$ten Quantenzelle. Wir bilden das **Gibbssche** Potential $\frac{\partial F}{\partial N}$.

$$\frac{\partial F}{\partial N} = f + N \frac{\partial f}{\partial N} - kT \sum \frac{1}{e^{-\frac{f - \varepsilon_s}{kT}} - 1} \frac{1}{kT} \frac{\partial f}{\partial N}$$

und wegen (11) der **Einsteinschen** Arbeit,

$$\frac{\partial F}{\partial N} = f. \tag{17}$$

f ist also das **Gibbsche** Potential.

Vergleicht man (15) und (13), so sieht man, daß (13) völlig identisch ist mit (9a). Tatsächlich wird in der **Bose-Einsteinschen** Statistik die **aktive Phasendichte** $= e^{\frac{f - \varepsilon}{kT}}$. Man sieht auch jetzt, was der Grund ist, daß die Strahlung nicht dem Gesetz der idealen Gase gehorcht: Der Umstand, der das verhindert, ist eben die statistische Abhängigkeit der Lichtquanten.

Aus der Gleichgewichtsbedingung findet man somit den Wert von $\frac{p_r^{(\varepsilon)}}{p_{r-1}^{(\varepsilon)}}$, die aktive Phasendichte. Die wahre Phasendichte läßt sich dann leicht ausrechnen. Aus (15) folgt, daß $\frac{p_r^{(\varepsilon)}}{p_{r-1}^{\varepsilon}}$ von r unabhängig ist. Wir nennen es zur Abkürzung ϱ_ε. Dann ist

$$p_1^{(\varepsilon)} = p_0^{(\varepsilon)} \varrho_\varepsilon$$

und indem man fortfährt

$$p_r^{(\varepsilon)} = p_0^{(\varepsilon)} \varrho_\varepsilon^r. \tag{18}$$

Bedenkt man, daß $\Sigma p_r^{(\varepsilon)} = 1$ sein muß, so folgt

$$p_0^{(\varepsilon)} = \frac{1}{\sum_r \varrho_\varepsilon^r}. \tag{19}$$

Damit gewinnt man auch sofort das Verteilungsgesetz, indem man

$$n_\varepsilon = \sum_r r\, p_r^{(\varepsilon)} = \frac{\Sigma\, r\, \varrho^r}{\Sigma\, \varrho^r} = \frac{\varrho}{1-\varrho} = \frac{1}{e^{-\frac{f-\varepsilon}{kT}} - 1} \tag{20}$$

bildet [unter Benutzung von (8)]; das ist die über alle Zellen gleicher Energie gemittelte Dichte im Phasenraum an der Stelle ε. Somit erhält man auch die wahre Phasendichte aus der freien.

Was die Gleichgewichtsbedingung betrifft, so sind aus ihr schon von Bose einige Folgerungen gezogen worden. Es möge hier noch eine Bemerkung Platz finden über den anschaulich-physikalischen Sinn der Definitionen für den mikroskopischen und makroskopischen Zustand. Kennt man den mikroskopischen Zustand der Bose-Einsteinschen Theorie, so weiß man, wieviel Teilchen an jeder Stelle des Raumes mit gegebener Energie und Flugrichtung sich befinden. (Flugrichtung innerhalb eines kleinen durch die Größe der Quantenzelle bestimmten Öffnungswinkels.) Kennt man aber nur den makroskopischen Zustand, so weiß man nur, wieviele „Bündel" von Elementarteilchen gegebener Energie zu r Teilchen sich im Volumen befinden, ohne Kenntnis ihrer Flugrichtung. Das entsprechende gilt natürlich auch mutatis mutandis für die Reaktionen.

§ 5. Anwendung der vorstehenden Theorie auf die Intensität der Spektrallinien. Durch die Ausdrücke (10) und (12) ist für die klassische und die Bosesche Statistik die Größe der Wahrscheinlichkeit eines Prozesses, also seine Intensität gegeben. Diese Ausdrücke enthalten jedoch noch einen unbestimmten Faktor F (die Übergangswahrscheinlichkeit). Dieser Faktor F kann außer von der Natur des Prozesses noch von der Energie sämtlicher Phasenzellen, die sich an dem Prozeß beteiligen, abhängen. Wir wollen annehmen; daß F sogar stetig von diesen Energien abhängt. Über die Art dieser Abhängigkeit läßt sich nur aussagen, daß F symmetrisch sein muß in den Zellenenergien des Anfangs- und des Endzustandes (vgl. die Einleitung). Wenn wir nun im folgenden die Theorie dazu benutzen wollen, um Aussagen über die Intensitäten von Prozessen im Nichtgleichgewicht zu machen, so ist klar, daß wir von vornherein nur Prozesse vergleichen können, die in sämtlichen Zellen des Anfangs- und des Endzustandes gleiche (oder annähernd gleiche) Energie haben.

1. Die Intensität der Spektrallinien verschiedener Serien. Betrachten wir zwei verschiedene Serien desselben Elementes, z. B. die beiden Serien $2p - md$ und $2p - ms$ der Alkalien. Beide Serien haben



das gleiche Endniveau (in Emission). Suchen wir uns nun zwei Linien heraus, die annähernd die gleiche Frequenz haben, so ist auch die Energie des Anfangsniveaus beider Linien annähernd gleich, und unsere obige Forderung ist erfüllt; ebenso die selbstverständliche Forderung, daß die Anregungsbedingungen der beiden zu vergleichenden Linien die gleichen sind. Die Intensitätsverhältnisse zweier solcher Linien sind dann sofort durch die Ausdrücke (10) bzw. (12) gegeben. Dabei ist aber noch zu beachten, daß die beobachtete Emission einer Spektrallinie nicht identisch ist mit der Definition eines makroskopischen Prozesses im Sinne der Ausdrücke (10) und (12). Im klassischen Falle war ein solcher definiert als der Übergang zwischen ganz bestimmten Zellen. Die beobachtete Intensität ist aber die Summe aller Übergänge zwischen allen Zellen derselben Energie. Demnach wird in der klassischen Theorie die Intensität einer Spektrallinie (Emission des oberen Niveaus i nach dem unteren Niveau k)

$$J = F \sum_j r_{i_j},$$

wenn r_{i_j} die Anzahl der Atome bedeutet, die sich in der j-ten Quantenzelle des Niveaus i befinden, und die Summation über alle Zellen zu erstrecken ist, die die dem Niveau i zugehörende Energie haben. In der Boseschen Statistik wird entsprechend nach (12)

$$J = F \sum_{r_1, r_2, r_3} p_{r_1}^{\nu} \, p_{r_2}^{\varepsilon_i} \, p_{r_3}^{\varepsilon_k}$$

ν bezieht sich auf die Strahlung, i auf das obere, k auf das untere Niveau. Die Summation über r_1 liefert die Gesamtzahl z_ν der der Strahlung zur Verfügung stehenden Quantenzellen, in die das emittierte Lichtquant eingeliefert werden kann. Diese Zahl z_ν hängt nur von ν ab und kann beim Vergleich der Intensitäten von Linien gleicher Frequenz in die Konstante F einbezogen werden. Die Summation über r_2 ist über alle Zahlen r_2 zu erstrecken, aber erst von 1 ab; denn die Zellen, die gar kein Atom enthalten ($p_0^{\varepsilon_i}$), können natürlich auch kein Atom für den Prozeß abgeben. Die Summation von 0 bis ∞ würde einfach g_i ergeben, die Gesamtzahl der Zellen des Niveaus i. Es wird also nach (14)[1])

$$\sum_{r_2} p_{r_2}^{\varepsilon_i} = g_i (1 - p_0^{\varepsilon_i}) = g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

[1]) Wir nehmen hier der Einfachheit halber an, daß die Bohrschen Atome für sich im thermischen Gleichgewicht sind. Sonst ist $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ durch einen anderen Anregungsfaktor zu ersetzen.

Die Summation über r_s ist natürlich von 0 an zu erstrecken, da auch in eine leere Zelle Atome eingeliefert werden können. Es wird also

$$J = F g_k g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = F' g_k g_i{}^{1)} \qquad (21)$$

in der Boseschen Statistik. In der klassischen Statistik:

$$J = F e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} . g_i = F' g_i. \qquad (22)$$

Zur Prüfung der Theorie liegt nur eine Messungsreihe von Bleeker und Bongers vor[2]), nämlich die Intensitäten der Serien

$$2p - md \quad \text{und} \quad 2p - ms$$

für die Alkalien. Die Forderung, daß nur Linien gleicher Frequenz verglichen werden sollen, ist dabei nicht sehr einschränkend, da man ohne weiteres zwischen den Linien interpolieren kann. Trägt man die Intensitäten als Funktion der Wellenlänge auf, so hat man dann nur die Ordinaten bei gleicher Abszisse zu vergleichen. Bildet man die Intensitätsverhältnisse zweier in dieser Weise zugeordneter „Linien" der beiden Serien, so soll sein [sowohl nach (21) wie nach (22)]

$$\frac{J_d}{J_s} = \frac{g_d}{g_s}. \qquad (23)$$

Diese Gleichung gilt also sowohl für die klassische wie für die Bosesche Statistik.

Gleichung (23) findet sich in den Messungen recht gut bestätigt. Bei den Alkalien ist nach Sommerfeld[3]) $g_d = 10$, $g_s = 2$, also

$$J_d : J_s = 5 : 1.$$

In der Figur 1 sind die Intensitäten von $2p - md$ und die fünffachen Intensitäten von $2p - ms$ als Funktion von λ (λ in 100 Å.-E.) aufgetragen. Wie man sieht, decken sich die Kurven recht gut. Die benutzten Zahlenwerte sind Mittelwerte aus Messungen, welche unter verschiedenen Anregungsbedingungen gemacht sind, und welche Abweichungen bis zu 15 (gegen Ende der Serie noch mehr) Proz. enthalten.

---

[1]) Anschaulich besagt Gleichung (21), daß der Prozeß desto häufiger stattfindet, je mehr Platz (im Phasenraum) das Atom im Endzustand bekommt.

[2]) Vgl. Bericht von Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

[3]) Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 591, 1924. Das statistische Gewicht eines Terms ist gleich $2j + 1$, wenn j die innere Quantenzahl bedeutet. Bei den Alkalien ist nun für den d-Term $j = 5/2$ und $3/2$ für den s-Term $j = 1/2$ (nach der Sommerfeldschen Numerierung). Daraus folgt $g_d = 6 + 4 = 10$, $g_s = 2$.



Die Interpolation ist an manchen Stellen ziemlich unsicher, da einzelne Linien nicht gemessen sind.

Die Messungen entscheiden nicht zwischen klassischer und Bosescher Statistik. Das kommt daher, daß die beiden betrachteten Serien gleiches Endniveau und verschiedenes Anfangsniveau besitzen. Verschiedene Resultate liefern beide Theorien nur dann, wenn die Endniveaus verschieden sind. Das wäre z. B. der Fall, wenn wir dieselben Serien in Absorption untersuchen würden. Hier liefert die klassische Theorie das Verhältnis 1 : 1, weil das Endniveau in (22) gar nicht vorkommt, die Bosesche Theorie dagegen auch 1 : 5. Nun entspricht es aller spektroskopischer Erfahrung, daß die Intensitätsverhältnisse in Absorption nicht wesentlich verschieden sind von denen in Emission. Dieser Tatsache wird nur die Bosesche Statistik gerecht; denn Gleichung (21) ist, abgesehen von dem Faktor $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$, der nur die Anregungsverhältnisse wiedergibt, symmetrisch im Anfangs- und Endzustand. Gerade diese Symmetrie tritt in der Spektroskopie scharf zutage und ist von Sommerfeld schon immer stark betont worden[1]), besonders an Hand der Summenregeln, vgl. das Folgende). Die klassische Theorie — im Sinne des Schemas von § 4 — scheint aber außerstande zu sein, diese Tatsachen wiederzugeben.

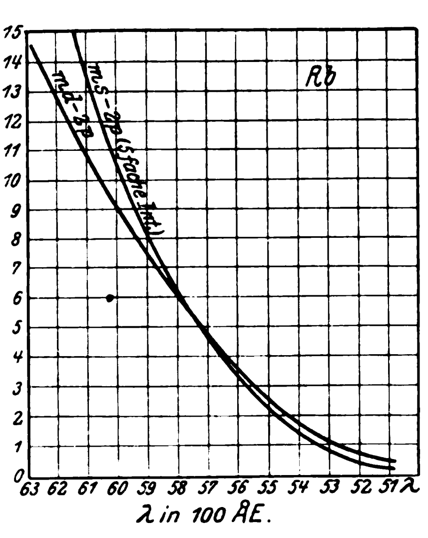


Fig. 1.
Vergleich der Intensitäten zweier Serien.

2. Die Summenregeln. In einem anderen Falle erweist sich ebenfalls die Symmetrie der Gleichung (21) im Anfangs- und Endzustand als fruchtbar. Nämlich bei den Intensitäten der Multiplettlinien. Es tritt aber dabei eine große Komplikation ein. Würden wir die Gleichungen (21) oder (22) auf die Intensitäten jeder einzelnen Multiplettlinie anwenden, so würden wir falsche Resultate bekommen. Die Erfahrung (Summenregeln) lehrt uns aber, wie man dieser Schwierigkeit begegnen kann.

[1]) Vgl. z. B. Sommerfelds Vortrag in Innsbruck, Naturforschertag 1924.

Wenn wir nämlich nicht den Übergang zwischen zwei einzelnen Niveaus als den Prozeß betrachten, auf den wir unsere Gleichungen (21) oder (22) anwenden, sondern wenn wir diesen Prozeß anders definieren, so hat es keine Schwierigkeit, mittels der Gleichung (21) Übereinstimmung mit der Erfahrung (Summenregeln) zu erreichen.

Wir betrachten beispielsweise zwei Triplettniveaus mit den inneren Quantenzahlen 1, 2, 3 (am einfachsten zwei Terme wie p und p'; auf die anderen Fälle läßt sich das Folgende ohne weiteres übertragen). Um Prozesse zu erhalten, auf die wir (21) anwenden wollen, schieben wir eines der beiden Niveaus zusammen (z. B. das obere). Dann soll die Emission des gesamten oberen Niveaus nach den drei einzelnen unteren Niveaus drei „Prozesse" im Sinne der Gleichung (21) darstellen. Die Intensitäten verhalten sich dann nach (21), wenn g das statistische Gewicht des gesamten oberen Niveaus, g_1, g_2, g_3 die Gewichte der einzelnen unteren Niveaus bedeuten, wie

$$F' g g_1 : F' g g_2 : F' g g_3 = g_1 : g_2 : g_3.$$

Entsprechend kann man auch das untere Niveau zusammenschieben und die Übergänge von jedem einzelnen der drei oberen nach dem gesamten unteren Niveau als statistisch unabhängige Prozesse auffassen; wir erhalten dann das entsprechende Resultat. Wenn man danach fragt, warum hier nicht der Übergang zwischen zwei einzelnen Niveaus als „Prozeß" aufgefaßt werden darf, so kann man die Frage vielleicht dahin beantworten, daß die einzelnen Linien des Multipletts **nicht** voneinander **statistisch unabhängig** sind, sondern irgendwie gekoppelt sind. Die Art der Kopplung muß dann aber so sein, daß die drei Prozesse, auf die wir unsere Theorie angewandt haben, als unabhängig angesehen werden können [1]).

[1]) Es ist noch zu zeigen, daß es zu keinem Widerspruch führt, wenn wir einmal die Emission des ganzen oberen Niveaus nach den drei einzelnen unteren, das andere Mal die Emission des ganzen unteren nach den drei einzelnen oberen Niveaus als unabhängige Prozesse festsetzen. Zu diesem Zwecke brauchen wir nur für die Einzelintensität einer Linie den Ansatz zu machen (λ Nummer des oberen, μ des unteren Niveaus):

$$J_{\lambda,\mu} = F' g_\lambda g_\mu k_{\lambda\mu}, \qquad \lambda, \mu = 1, 2, 3,$$

wo $k_{\lambda,\mu}$ die Kopplung zwischen den einzelnen Linien berücksichtigen soll. Zwischen den neun Größen $k_{\lambda,\mu}$ bestehen dann gewisse unbekannte Beziehungen. Die Definition für die statistisch unabhängigen Prozesse in Verbindung mit (21) fordert, wenn wir das obere Niveau zusammenschieben (Index λ)

$$J_\mu = \sum_\lambda F' g_\lambda g_\mu k_{\lambda\mu} = F'(g_1 + g_2 + g_3) \cdot g_\mu, \qquad \mu = 1, 2, 3. \quad (24)$$

Man sieht auch gleich, daß Gleichung (22) (klassische Theorie) nicht imstande ist, ähnliche Beziehungen zu liefern, wenn F stetig von der Energie abhängt.

Eine weitere sehr schöne Bestätigung der Gleichung (21) [aber nicht (22)] scheint bei den Feinstrukturintensitäten von He^+ $\lambda = 4686$ (nach Messungen von Paschen) vorzuliegen, wenn man ein neuerdings von Goudsmit und Uhlenbeck[1]) aus spektroskopischen Gründen vorgeschlagenes Termschema an Stelle des aus der alten Wasserstofftheorie folgenden benutzt. Hierüber werden die Herren Sommerfeld und Unsöld später Näheres mitteilen.

Ich möchte diese Arbeit nicht schließen, ohne meinen hochverehrten Lehrern, den Herrn Geheimrat Sommerfeld und Prof. Herzfeld, die mich durch zahlreiche gute Ratschläge unterstützt haben, meinen allerherzlichsten Dank auszusprechen.

München, Institut für theoretische Physik, Januar 1926.

Wie man sieht, genügt allein die Symmetrie der $k_{\lambda\mu}$

$$k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda},$$

damit auch die Beziehung besteht

$$J_\lambda = \sum_\mu F' g_\lambda g_\mu k_{\lambda\mu} = F'(g_1 + g_2 + g_3) g_\lambda, \qquad \lambda = 1, 2, 3, \qquad (25)$$

wobei das untere Niveau (Index μ) zusammengeschoben wird. Sind also die drei durch Zusammenschieben des oberen Niveaus entstehenden Prozesse unabhängig [Bedingung dafür sind die drei Gleichungen (24)], und sind die $k_{\lambda\mu}$ symmetrisch, so sind auch die drei durch Zusammenschieben des unteren Niveaus entstehenden Prozesse unabhängig.

[1]) Goudsmit und Uhlenbeck, Physica 5, 266, 1925.



(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie und für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.)

Über einige Eigenschaften der Comptonstrahlung.

Von **Hartmut Kallmann** und **Hermann Mark** in Berlin-Dahlem.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1925.)

Es wurden der Schwingungszustand, die Interferenzfähigkeit und die Intensität der Comptonstrahlung untersucht. Es ergab sich, daß der Schwingungszustand der einfallenden Welle den der Comptonstrahlung bedingt. Bei Streuung an Kristallpulvern existieren keine Maxima der Comptonstrahlung, die Streuprozesse an den einzelnen Elektronen sind also inkohärent. Bei Bestrahlung von Li mit Zn K-Strahlung steigt die Intensität der Comptonstrahlung über 90° hinaus wieder an.

Einleitung. Seit der Auffindung des Comptoneffektes hat man sich bisher im wesentlichen damit beschäftigt, die Existenz dieses Effektes sicherzustellen, d. h. den Beweis für die Gültigkeit der den Comptoneffekt beherrschenden Quantenregeln beizubringen. Nachdem dies in letzter Zeit in weitgehendem Maße gelungen ist, tritt die Frage nach den anderen Eigenschaften der Comptonstrahlung in den Vordergrund, und zwar sind es folgende drei Punkte, die vor allem interessieren:

1. Die Frage nach dem Schwingungszustand der Comptonstrahlung.

2. Die Frage nach den Phasenbeziehungen (bzw. nach der Interferenzfähigkeit) der Comptonstrahlung.

3. Die Frage nach der Intensität der Comptonstrahlung in ihrer Abhängigkeit vom Winkel, vom Streukörper und von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung.

Im folgenden wollen wir zu diesen Punkten einige Beiträge liefern.

Es sei zunächst einmal an die Grundlagen der Comptonstrahlung kurz erinnert. Die Tatsache, daß die von monochromatischer Strahlung herrührende Streustrahlung außer der Wellenlänge des Primärstrahls auch noch eine langwellige Komponente enthält, erklärt man bekanntlich folgendermaßen[1]). Tritt ein Lichtquant mit einem ruhenden freien Elektron in Wechselwirkung, so ergibt die Anwendung des Energie- und

[1]) H. A. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923; P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923; G. Wentzel, ebenda **26**, 436, 1925.



Impulssatzes auf diesen Vorgang für die Abhängigkeit der Frequenz der gestreuten Strahlung vom Streuwinkel folgende Formel

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{h\nu_0}{mc^2}(1 - \cos\Theta)}. \tag{1}$$

Hierin bedeuten: ν_0 die einfallende Frequenz, ν die in die Richtung Θ gestreute Frequenz.

Dabei wird die Richtung, in der das Lichtquant bei einem bestimmten Prozeß gestreut wird, willkürlich angenommen, und die Häufigkeit, mit der eine Streuung in einem bestimmten Winkel erfolgt, ist durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz geregelt, das allein durch Quantenvorstellungen zunächst nicht erschlossen werden kann. Wird aber das Lichtquant in einer bestimmten Richtung gestreut, so ist die Frequenz gemäß Gleichung (1) eindeutig festgelegt und das Elektron erleidet einen Impuls von bestimmter Größe und Richtung. Die Gültigkeit der Gleichung (1) ist durch zahlreiche Messungen festgestellt[1]). Ferner ist durch Versuche von Bothe und Geiger[2]) sowie Compton[3]) festgestellt worden, daß zu jedem gestreuten Lichtquant auch ein gestreutes Elektron gehört. Daß das Elektron in der durch die Theorie geforderten Richtung bewegt wird, scheint erst jüngst Compton[3]) bewiesen zu haben. Es ist also die Richtigkeit des Quantenmechanismus bis auf die Größe der Elektronengeschwindigkeit in allen Einzelheiten sichergestellt. Diese letztere ist bekanntlich bei Streuung unter dem Winkel Θ durch die Formel

$$mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1\right) = T = h\nu_0 - h\nu = h\nu_0 \frac{1 - \cos\Theta}{\frac{mc^2}{h\nu_0} + (1 - \cos\Theta)} \tag{2}$$

gegeben.

Es liegt nahe, eine analoge Betrachtungsweise auch auf die Reaktion eines Lichtquants mit Atomen anzuwenden, und diese ergibt, daß wegen

---

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 207, 483, 1923; P. A. Ross, Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 246, 304, 1923; A. H. Compton, Phys. Rev. **24**, 168, 1924; Phil. Mag. **46**, 897, 1923; A. H. Compton und Y. H. Woo, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 123, 1925; J. A. Becker, Phys. Rev. **23**, 763, 1924; Bergen Davis, Phys. Rev. **25**, 737, 1925; K. S. Allison und W. Duane, Phys. Rev. **25**, 235, 1925; W. Duane und Mitarbeiter, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 1924, und **11**, 1925; H. Kallmann und H. Mark, Naturw. **13**, 297, 1925.

[2]) W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **26**, 44, 1924, Naturw. **13**, 440 1925, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.

[3]) A. H. Compton und A. W. Simon, Phys. Rev. **26**, 289, 1925.



der über 1000 mal größeren Atommasse das Atom viel weniger (kinetische) Energie aufnimmt als ein freies Elektron; infolgedessen hat auch die Streustrahlung nahezu dieselbe Frequenz wie die primäre Strahlung. Auf dieser Wechselwirkung zwischen Lichtquanten und Atomen beruht nach den Vorstellungen der Quantentheorie das Auftreten der unverschobenen Linie in der Streustrahlung, welche stets neben der Comptonlinie gefunden wird.

Durch diese Betrachtungen wird aber nur über Energie und Impuls (Frequenz und Richtung) der Strahlung etwas ausgesagt, nicht aber über die übrigen Eigenschaften der Streustrahlung (Polarisation, Phase, Kohärenz und Intensität). Diese Eigenschaften hat man nun durch Anwendung des Korrespondenzprinzips zu bestimmen versucht. Man geht von dem klassischen Vorgang aus, der der Comptonschen Streuung entspricht, d. h. in den der Comptonprozeß im Bereich langer Wellen übergeht. Dieser Vorgang ist nun offenbar die klassische Zerstreuung von Strahlung an freien bewegten Elektronen, bei denen die Elektronen gerade eine solche Geschwindigkeit besitzen, daß die klassisch zerstreute Strahlung infolge des Dopplereffekts eine solche Winkelabhängigkeit der Frequenz zeigt, wie sie für den Comptoneffekt quantenmäßig folgt. Es wird also die Gesamtheit der einzelnen Quantenstreuprozesse ersetzt gedacht durch die klassische Streuung an bewegten Elektronen. Da diese Prozesse bei langen Wellen ineinander übergehen, wird nun angenommen, daß auch bei kurzen Wellen die Polarisation, Phase und Intensität der Quantenstreustrahlung aus dem klassischen Prozeß berechnet werden kann.

I. Polarisation der Comptonstrahlung.

Für die Polarisation folgt hieraus zunächst, daß, wenn die einfallende Welle polarisiert ist, es auch die sekundäre Welle sein muß. Da unsere Versuche, wie wir sehen werden, ergaben, daß die Schwingungsrichtung der einfallenden Welle sich in der Tat in der sekundären Comptonstrahlung wiederfindet, so haben wir hier einen allein auf lichtquantentheoretischer Grundlage verständlichen Prozeß vor uns, bei dem die Richtung des elektrischen Vektors des Primärstrahls die des sekundären Strahls bestimmt. Vergleichen wir diese Wechselwirkung von Strahlungsquanten mit freien Elektronen mit der Wechselwirkung von Strahlungsquanten mit Atomen, so ergibt sich folgendes:

Wir kennen zwei Arten von Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen, den Prozeß der Streuung und den Prozeß der Quantenabsorption. Fällt ein Lichtquant auf ein Atom, so treten beide Prozesse

gleichzeitig auf, z. B. Zerstreuung der Primärfrequenz und Auslösung von Photoelektronen. Die Prozesse der Streuung unterscheiden sich noch dadurch, ob es sich um Streuung an einzelnen Atomen (diffuse Streuung) oder um Interferenzen an einem Kristall handelt. Alle diese Prozesse kann man rein vom Standpunkt der Lichtquanten auffassen. Die lichtquantentheoretische Grundlage für die erstere wurde schon oben erwähnt. Die Zerstreuung an Kristallen kann man nach Duane[1]) auch als Quantenprozeß auffassen, indem man die bekannten Quantenregeln in erweiterter Form auf den Kristall anwendet und so zu dem Ergebnis kommt, daß der Kristall nur in bestimmter Richtung ganz bestimmte quantenhafte Impulsänderungen erleiden kann. Bei allen diesen Prozessen ist erwiesen, daß die Polarisationsrichtung der primären Strahlung sich auch in dem Sekundärstrahl wiederfindet[2]). Aber auch im Gebiet der selektiven Streuung, wo die Frequenz der einfallenden Strahlung mit der Quantenfrequenz des Atoms übereinstimmt, ist die (selektiv) gestreute Strahlung genau so polarisiert wie die einfallende Welle, wie die Versuche von Wood und Ellet sowie von Hanle[3]) an der 2537-Linie des Quecksilbers und an der D-Linie des Natriums zeigen. Hier sind die Verhältnisse allerdings noch nicht ganz geklärt, da beim Quecksilber zwar vollständige Polarisation gefunden wurde, beim Na aber schon eine teilweise Depolarisation festzustellen war, und da bisher nur Versuche im optischen Gebiet vorliegen. Auch bei dem Prozeß der Auslösung von Photoelektronen findet man, daß sich die Polarisation der erregenden Strahlung in der Richtung der fortgeschleuderten Elektronen bemerkbar macht[4]), indem nämlich die Richtung des elektrischen Vektors der Strahlung eine Vorzugsrichtung für die fortbewegten Elektronen bildet.

Bei allen diesen Prozessen, die zum Teil allein quantentheoretisch in bezug auf Energie- und Impulsaustausch zu verstehen sind, macht sich stets die Polarisation der Strahlung geltend, wofür man vom Standpunkt der Quantentheorie nur die korrespondenzmäßige Erklärung besitzt. Ganz entsprechend finden wir nun bei dem rein quantenhaften Vorgang der Comptonzerstreuung, daß die Streustrahlung ebenfalls polarisiert ist.

---

[1]) W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 175, 1925.

[2]) Ch. G. Barkla, z. B. Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **5**, 246, 1908; H. Mark und L. Szilard, ZS. f. Phys. **35**, 743, 1926. Vgl. auch die Versuche von Barkla an diffuser Röntgenstrahlung und die Versuche von Mark und Szilard an den Kristallinterferenzen.

[3]) R. W. Wood und A. Ellet, Proc. Roy. Soc. **103**, 396, 1923; Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.

[4]) F. W. Bubb, Phys. Rev. **23**, 137, 1925.

Unser Ergebnis gibt also eine weitere Bestätigung dafür, daß auch bei einem Quantenprozeß die Schwingungsrichtung des Lichtes sich in dem sekundär ausgelösten Vorgang bemerkbar macht.

Wir wollen nun auf die Verhältnisse bei der Comptonzerstreuung im allgemeinem etwas näher eingehen, indem wir uns die einzelnen Streuprozesse durch die Streuung an einem bewegten Elektronensystem ersetzt denken. Die Primärstrahlung sei natürlich und wir zerlegen sie in eine Komponente, deren elektrischer Vektor in einer Richtung schwingt, die senkrecht auf der Ebene Primärstrahl — Sekundärstrahl steht; die andere Komponente schwingt dann in dieser Ebene. Die entsprechenden Intensitäten seien J_s und J_p (Fig. 1). Für natürliche Strahlung sind J_s und J_p einander gleich und es besteht keine Phasenbeziehung zwischen den beiden Schwingungen. Diese Schwingungen bewirken nun entsprechende Bewegungen des bewegten Elektrons, welche wiederum ihrerseits zu einer Sekundärstrahlung Anlaß geben, deren Intensität J_s' (Schwingung senkrecht zur Ebene Primär—Sekundärstrahl) durch folgende Gleichung (3) gegeben ist[1]). Wenn wir gleich annehmen, daß das Elektron sich mit der bestimmten Geschwindigkeit $c\beta =$ bewegt, ist dies auch die korrespondenzmäßig berechnete Intensität der Comptonstrahlung, wenn man $\beta = \frac{1}{1 + \frac{mc + \lambda_0}{h}}$ setzt.

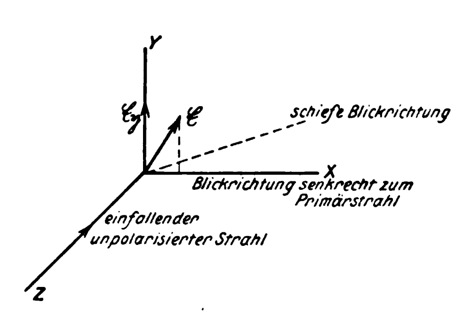


Fig. 1.
In dieser Figur entspricht J_s der Feldstärke $\mathfrak{E}_{//}$; J_p der Komponente $\mathfrak{E}_x$.

$$J_s' = \frac{C}{2} \frac{(1-\beta^2)(1-\beta)}{(1-\beta\cos\Theta)^3}, \tag{3}$$

wobei Θ der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl ist, und die Sekundärstrahl-Intensität J_p' ergibt sich zu

$$J_p' = \frac{C}{2} \frac{(1-\beta^2)(1-\beta)}{(1-\beta\cos\Theta)^5} (\cos\Theta - \beta)^2. \tag{4}$$

---

[1]) Vgl. zum Beispiel G. Wentzel, Phys. ZS. **26**, 436, 1925.

Für die von einem natürlich schwingenden Elektron ausgehende gesamte Comptonstreustrahlung erhält man

$$J' = \frac{C}{2} \frac{(1-\beta^2)(1-\beta)}{(1-\beta\cos\Theta)^3} \left(1 + \left[\frac{\cos\Theta - \beta}{1-\beta\cos\Theta}\right]^2\right)^{1)}. \qquad (4')$$

Die Winkelabhängigkeit der Intensitäten für die p- und s-Komponenten sind in Fig. 2 für $\lambda = \infty$ und für $\lambda = 0{,}708$ Å Mo K_α-Linie gezeichnet. Dabei bedeutet also $c\beta = v$ die Geschwindigkeit, die man dem klassisch schwingenden Elektron geben muß, damit die Wellenlängenabhängigkeit

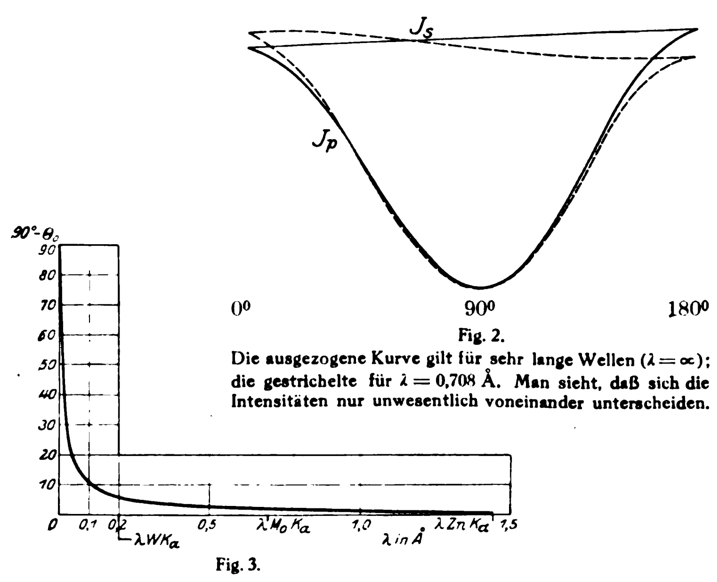


Fig. 2.
Die ausgezogene Kurve gilt für sehr lange Wellen ($\lambda = \infty$); die gestrichelte für $\lambda = 0{,}708$ Å. Man sieht, daß sich die Intensitäten nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

Fig. 3.

von Θ richtig wiedergegeben wird. Bei dem Winkel, für den J'_p Null wird, ist der Sekundärstrahl linear polarisiert. Bei dem ruhenden Elektron ist der Winkel bekanntlich 90°. Bei bewegten Elektronen ist infolge des

[1]) Die obigen Formeln geben die von einem mit der Geschwindigkeit β_c bewegten Elektron ausgehenden Strahlungsintensitäten an. Compton setzt nun aber nicht diese selbst der Compton-Strahlungsintensität gleich, sondern bestimmt C noch durch die Forderung, daß für $\Theta = 0°$ die Formeln für die Comptonintensität in die klassischen Formeln der Streuung an einem ruhenden Elektron übergehen müssen. Dann wird C noch von β abhängen, und zwar ist $C = C' \frac{1-\beta}{1+\beta}$, wobei C' nun von β unabhängig ist. In der Figur würden dann die Intensitäten für $\lambda = 0{,}708$ Å alle um etwa 10 Proz. zu vermindern sein, und entsprechend dem Obigen würden die ausgezogenen und gestrichelten Kurven bei $\Theta = 0°$ zusammenfallen. Auf Grund einer den Quantenvorstellungen näher kommenden Betrachtung des Streuprozesses kommt W. Bothe zu einer etwas abweichenden Normierung der Intensitätskurve; ZS. f. Phys. **34**, 819, 1925.

Dopplereffektes die Richtung Θ_0, in der linear polarisiertes Licht zerstreut wird, nach kleineren Winkeln verschoben[1])

$$\cos \Theta_0 = \beta. \quad (5)$$

Die Abhängigkeit dieser Verschiebung von der Frequenz der einfallenden Strahlung ist durch Fig. 3 wiedergegeben. Man sieht, daß bei Zn K_α-Strahlung Θ_0 nur sehr wenig von 90° abweicht. Im allgemeinen ist der Winkel der linearen Polarisation aber nicht identisch mit dem Winkel, unter dem die Gesamtstrahlung minimale Intensität besitzt, denn die Polarisation ergibt sich aus dem Minimum von J'_p und nicht von J'_s. Diese beiden Minima fallen aber nicht zusammen.

Bei der Messung der Comptonschen Streustrahlung spektroskopiert man nun den Sekundärstrahl. Im allgemeinen liegt der dabei entstehende Tertiärstrahl in der Ebene Primär-Sekundärstrahl. Bildet der Tertiärstrahl mit dem sekundären Strahl den Winkel ψ, so ergeben sich die Intensitäten des Tertiärstrahls, indem man für diesen Streuprozeß an einem Kristall die klassischen Streuungen eines Dipols zugrunde legt, also

$$J'' = C'(J'_s + \cos^2\psi J'_p); \quad J''_s = C' J'_p; \quad J''_p = C' \cos^2\psi J'_p, \quad (6)$$

wobei C' noch von der Netzebene, an der man spektroskopiert, abhängt (Strukturfaktor, Lorentzfaktor, Debyefaktor). Man sieht also, daß auf diese Weise gar nicht die gesamte Intensität der comptonmäßig zerstreuten Strahlung gemessen wird, die ja durch $J'_s + J'_p$ gegeben ist, sondern nur eine Mischung von senkrechter und paralleler Komponente. Dies ist von Wichtigkeit bei der Bestimmung der Intensitätsverteilung der Comptonstrahlung. Zwar wird man, solange man mit harter Strahlung arbeitet, nahezu die Winkelabhängigkeit der Gesamtintensität der Comptonstrahlung messen, weil man nämlich bei kleinen ψ mißt, und also $\cos^2\psi$ nahe 1 ist, Formel (6) also in (4') übergeht. Bei weicher Strahlung und größerem ψ muß man aber Formel (6) zugrunde legen. Um die Comptonintensitätsformel genau zu prüfen, müßte man eigentlich J'_p und J'_s getrennt messen. Mißt man immer bei einem Winkel ψ gleich 90°, so wird stets $J'_p = 0$, man mißt dann nur J_s. Um auch J_p zu messen, braucht man nur den Tertiärstrahl bei konstant gehaltenem $\psi = 90°$ nicht mehr in die Ebene Primär—Sekundärstrahl fallen zu lassen, sondern den spektroskopierenden Kristall so um den Sekundärstrahl zu drehen, daß der Tertiärstrahl senkrecht auf der Ebene Sekundär—Primärstrahl steht, wobei dann nur J'_p zur Messung kommt.

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **16**, 319 und 237, 1923; G. E. M. Jauncey und H. E. Stauss, Phys. Rev. **23**, 762, 1924.



Wir haben nun versucht, durch eine geeignete Methode festzustellen, ob in der Tat bei einer Streuung unter $\Theta = 90^0$ J_p' wirklich gegen Null geht, also der Sekundärstrahl linear polarisiert ist. Zu diesem Zwecke haben wir nun den Sekundärstrahl unter 90^0 spektroskopiert und den Kristall dann bei $\psi = 90^0$ um den Sekundärstrahl gedreht, wobei diese Drehung durch den Winkel χ gemessen wird. Da das Verhalten der unverschobenen Linie bekannt ist und man weiß, daß ihre Intensität infolge der linearen Polarisation der gewöhnlichen Streustrahlung mit $\cos^2 \chi$ abnimmt, so war einfach zu prüfen, wie das Verhältnis J unverschoben zu J verschoben von χ abhängt. Bleibt das Verhältnis konstant, so beweist das, daß die Comptonstrahlung ebenso linear polarisiert ist wie die normale Streustrahlung.

Bei der experimentellen spektroskopischen Untersuchung trat eine gewisse Schwierigkeit dadurch auf, daß der Winkel beim Spektroskopieren entweder 90^0 betragen muß, oder doch wenigstens von diesem Werte nicht zu weit abweichen darf. Nimmt man als monochromatische Primärstrahlung die K_{α_1}-Linie des Mo mit einer Wellenlänge von 0,708 Å, so erhält man an Kochsalz eine Reflexion unter dem Ablenkungswinkel von 90^0 erst in der Ordnung (10 0 0), also mit einer Intensität, welche sich zu der beim normalen Spektroskopieren an (2 0 0) erhältlichen wie 1 : 25 verhält, wenn man nur den monochromatischen Lorentzfaktor in Betracht zieht und unberücksichtigt läßt, daß durch die Wärmebewegung und den Atomformfaktor die Intensität der hochindizierten Reflexionen noch weiter herabgesetzt wird. Unter diesen Umständen erscheint es aussichtslos, diese Strahlung oder eine andere Strahlung ähnlicher Härte zu verwenden; man ist vielmehr bei der Prüfung der Polarisation der Comptonstrahlung auf die Verwendung weicherer Strahlung angewiesen. Als besonders geeignet erweist sich hierfür das Zn K_α-Dublett, welches Wellenlängen von 1,433 und 1,437 Å besitzt und an der (4 4 0)-Ebene des NaCl unter einem Glanzwinkel von $45' 50'$ reflektiert wird, so daß der Ablenkungswinkel $91^0 40'$ beträgt; die Intensität verhält sich zu der an (2 0 0) reflektierten wie 1 : 8, was einen starken, aber doch noch erträglichen Intensitätsverlust darstellt. Hingegen war ungewiß, ob bei derartig weichen Strahlungen überhaupt noch eine verschobene Linie von merklicher Intensität auftritt[1]) und wir haben daher einen diesbezüglichen Vor-

[1]) Diesbezügliche Angaben in der Literatur sind nicht einheitlich. P. A. Ross gibt an, unter 90^0 an Al von Cu-Strahlung keine verschobene Linie gefunden zu haben, während A. Muller an Paraffin unter 90^0 mit Cu-Strahlung eine schwache, aber doch deutlich verschobene Linie fand.



versuch gemacht[1]). Als Streumaterial erschien uns Li am geeignetsten zu sein, da hier die Voraussetzung freier Elektronen am ehesten erfüllt sein dürfte, also hier die Comptonstrahlung relativ zur unverschobenen Strahlung am stärksten sein dürfte. Der Versuch ergab, daß neben der unverschobenen Linie auch noch im richtigen Abstand eine verschobene, allerdings etwas verbreiterte Linie vorhanden war; ihre Intensität betrug etwa ein Drittel der unverschobenen Linienstärke.

Bei diesen und den folgenden Versuchen diente als Strahlenquelle ein Metallröntgenrohr, welches eine besonders starke Annäherung des Streustrahles an den Brennfleck erlaubte; der Abstand Antikathode–Streustrahler konnte bis auf 1,5 cm verkleinert werden. Als Fenster wurde eine 0,015 mm dicke Al-Folie verwendet, die Erzeugung der Strahlen erfolgte durch gleichgerichtete sinusförmige Wechselspannung von etwa 60000 Volt effektiv, die mittlere Stromstärke war 15 mA.

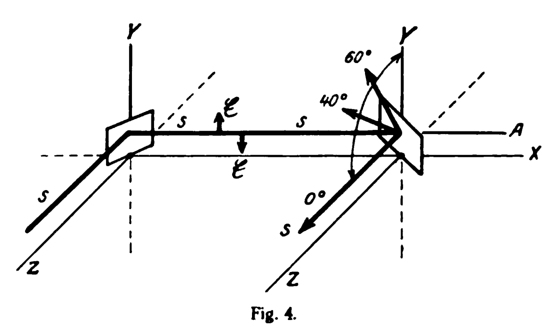


Fig. 4.

Die Polarisationsversuche wurden in dem in Fig. 4 schematisch wiedergegebenen Apparat gemacht; aus dem Primärstrahl wurde ein Bündel von etwa 2 bis 3° Öffnungswinkel herausgeblendet und auf den Streustrahler (eine mit ganz dünner Paraffinschicht überzogene Lithiumplatte) fallen gelassen; von hier wurde durch zwei niedrige Spalte in kurzem Abstand ein Bündel abgenommen, welches einen räumlichen Winkelbereich von 2° besaß und dessen Achse mit der Achse des einfallenden Strahles einen Winkel Θ von 95° einschloß[2]); das Bündel fiel auf den Spektrometerkristall. Dieser bestand aus einem ausgesucht guten Steinsalzwürfel von 1 cm Kantenlänge, welcher nach (1 1 0) zerschnitten und längs dieser

[1]) Über die Intensität der Comptonstrahlung in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge und dem Streukörper siehe S. 14 ff.

[2]) Der Winkel $\Theta = 95^0$ wurde gewählt, um sicher zwischen zwei Interferenzstreifen zu spektroskopieren. Die Reflexion (222) fällt nämlich unter 91°, die Reflexion (231) unter 100°; die geringe Abweichung des Winkels Θ von 90° machte den Polarisationseffekt nicht wesentlich undeutlicher.

Ebene fein poliert war; Probeaufnahmen mit diesem Kristall ergaben, daß er beim Spektroskopieren mit ruhendem Kristall und divergentem Licht keine parasitären Linien, herrührend von Verwachsungen, zeigte. Der Film war zylindrisch um den Sekundärstrahl als Achse ausgebreitet und durch Klammern fixiert. Der ganze Apparat konnte nach dem Justieren mit einem Bleimantel von 3 mm Dicke umgeben werden. Da aus dem Metallrohr nur bei dem ganz kleinen Fenster Röntgenstrahlen von merklicher Intensität austreten konnten, war dieser Schutz gegen gestreute Strahlung hinreichend.

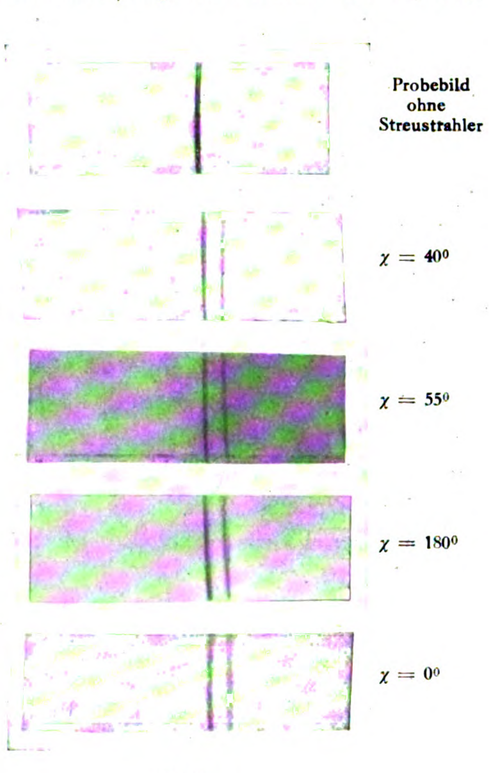


Fig. 5.

Das Analysieren unter einem Ablenkungswinkel von über 90⁰ brachte es mit sich, daß das Auflösungsvermögen der Anordnung ziemlich hoch war. Die beiden Linien des K_α-Dubletts der Zink-K-Serie sind dabei in den Bildern getrennt zu sehen. Der Abstand beträgt auf einer Photometrierungsplatte, die mit 20facher Vergrößerung aufgenommen wurde, 8,1 mm; er entspricht einer Wellenlängendifferenz von 3,9 X-Einheiten, so daß bei dem verwendeten Apparat 1 mm auf dem Photogramm 0,48 X-Einheiten gleich ist. Der Abstand des etwas verbreiterten Maximums der verschobenen Linie von dem der unverschobenen beträgt auf dem Photogramm 53,9 mm, was eine Wellenlängendifferenz von 25,84 X-Einheiten ergibt, während sich für einen Ablenkungswinkel von 95⁰ eine Comptonverschiebung von 26,1 X-Einheiten berechnet. Die Fig. 5 zeigt fünf Bilder untereinander; das erste ist ein Probebild. Es wurde mit der direkten Strahlung aufgenommen und dient zur Prüfung des Kristalls; obwohl die Glanzwinkel des einfallenden Strahlenbündels wegen des zu spektro-

skopierenden Bereiches alle Werte zwischen 45° 40′ und 48° einnahmen, ist doch nur das Dublett scharf und fast ohne Nebenlinien erkennbar. Das unterste Bild zeigt eine Aufnahme unter dem Polarisationswinkel $\chi = 0°$; durch sie ist das normale Intensitätsverhältnis *i* zwischen unverschobener und verschobener Linie für den Streuwinkel von 95° festgelegt; es beträgt, wie die Vermessung der Photogramme zeigte, bei 95° 3,0. Nun wurde der Analysator um den Sekundärstrahl als Achse um 40° gedreht und eine andere Aufnahme gemacht. Sie ist als zweites Bild der Fig. 5 wiedergegeben und mußte, um eine annähernd gleiche Intensität zu erreichen, 1,5 mal so lange exponiert werden wie die erste Aufnahme. Das Verhältnis *i* wurde hier aus dem Photogramm zu 3,0 gemessen. Schließlich wurde noch eine Aufnahme unter 55° Polarisationswinkel gemacht; sie ist das dritte Bild der Fig. 5 und wurde 420 Stunden exponiert, um eine mit den drei anderen vergleichbare Stärke zu erhalten, das Verhältnis *i* ist hier 2,9. Man sieht aus diesem Versuch, daß das Verhältnis der verschobenen und unverschobenen Intensität vom Polarisationswinkel praktisch unabhängig ist, was zeigt, daß die Intensität der Comptonstrahlung in derselben Weise vom Polarisationswinkel abhängt, wie die der normalen gestreuten Strahlung. Es verhält sich also die Comptonstrahlung bezüglich ihrer Polarisation klassisch. Daß der Ablenkungswinkel nicht genau 90° betrug, war nicht wesentlich, da die unverschobene Strahlung auch bei diesem Winkel genügend stark polarisiert war.

II. Die Interferenzfähigkeit.

Die Tatsache, daß noch mit Strahlung von so großer Wellenlänge der Comptoneffekt gemessen werden konnte, erlaubte noch eine andere Frage, nämlich die nach dem eventuellen Auftreten von Interferenz-Maxima bei der Comptonstrahlung zu entscheiden [1]). Hierzu war es notwendig, die Winkelabhängigkeit der Comptonintensität möglichst genau zu messen. Da nun eine absolute Messung der Comptonintensität schwer durchführbar wäre, ist man auf einen Vergleich mit der Intensität der unverschobenen Linie angewiesen. Messen kann man sicher das Verhältnis *i* der Intensität der unverschobenen Strahlung zu der Comptonstrahlung. Wenn man hieraus auf den Absolutwert von J_{co} (*J* Compton) schließen will, muß man den Wert von J_{kl} (*J* klassisch) kennen; dieser letztere ist aber, wenn der Streustrahler kristallinisch ist, in sehr unregel-

[1]) Auf diese Frage hat schon Einstein gleich nach Bekanntwerden der Comptonschen Entdeckung aufmerksam gemacht.



mäßiger Weise vom Ablenkungswinkel abhängig; in den Richtungen der Interferenzmaxima ist er sehr groß, während er in Richtungen, die von den Maxima abweichen, nach der Laueschen Theorie der Kristallreflexion verschwindend klein sein müßte. In Wirklichkeit wird wohl immer etwas gestreute Intensität auch zwischen den Interferenzmaxima vorhanden sein, was seinen Grund zum Teil in der Wärmebewegung des Kristallgitters hat, zum Teil darauf beruht, daß die Elektronen eines Atoms nicht so beugen, als wären sie alle ruhend an einem Punkte vereinigt; aber diese Intensität unter den vorliegenden Verhältnissen ist immer noch klein gegen die, welche in einem nicht zu hoch indizierten Interferenzmaximum zusammengezogen ist. Diese charakteristische scharfe Winkelabhängigkeit der klassisch gestreuten Intensität J_{kl} ist gleichzeitig ein Hinweis auf ihre Kohärenzeigenschaften; alle Atome des Kristalls schwingen im Takt der einfallenden Welle und senden mit ihr kohärente Kugelwellen aus, zwischen welchen bestimmte Phasenbeziehungen bestehen, die die Interferenzerscheinungen zur Folge haben. Bei harter Strahlung sind bekanntlich die Interferenzkreise eines Pulverdiagramms sehr dicht aneinandergedrängt, speziell dann, wenn der Ablenkungswinkel Θ größere Werte annimmt. Dies hat zur Folge, daß die Zwischenräume sehr eng werden, und daß man beim Abnehmen der Sekundärstrahlung unter einem bestimmten Winkel nicht sicher sein kann, ob man sich in Richtung einer Kristallinterferenz befindet oder nicht. In Fig. 6 sind die beim Bestrahlen von Li mit Mo K_α-Strahlung geltenden Verhältnisse gezeichnet: zwischen 0 und 90° Ablenkungswinkel liegen 18 Debye-Scherrerkreise; ihr mittlerer Abstand in der Gegend zwischen 70 und 90° ist etwa 3°. Da der Öffnungswinkel des Primärbündels meist nicht weniger als 1 bis 2° betragen wird, ist es schwer, beim Abnehmen der Sekundärstrahlung sich über die zu erwartende Intensität J_{kl} klar zu werden. Anders liegen die Dinge, wenn man einen Li-Stab mit dem Zink-K_α-Dublett bestrahlt. Wie man aus der Fig. 7 sieht, liegen in der Umgebung von 90° die Debye-Scherrerkreise etwa 10° auseinander; da jeder eine Breite von 2 bis 3° hat, kann man sicher sagen, ob

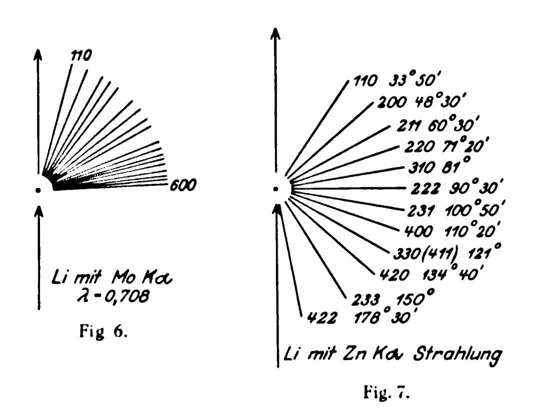


Fig 6.

Fig. 7.

das Spektroskopieren der Sekundärstrahlung in einer Interferenzrichtung stattfindet oder nicht.

Zur Bestimmung der Comptonintensitäten wurde zunächst von dem Li-Präparat mit monochromatischer [1]) Zn-Strahlung eine Debye-Scherreraufnahme gemacht und durchphotometriert. Die Photometerkurve ergab die Intensitäten der Interferenzmaxima und zwischen diesen eine vergleichsweise kleine, aber doch noch recht merkliche Streuintensität. In der Umgebung von 90° etwa 1 : 80 der benachbarten Maxima. Die Interferenzintensitäten sind in Fig. 8 nach Richtung und Größe gezeichnet;

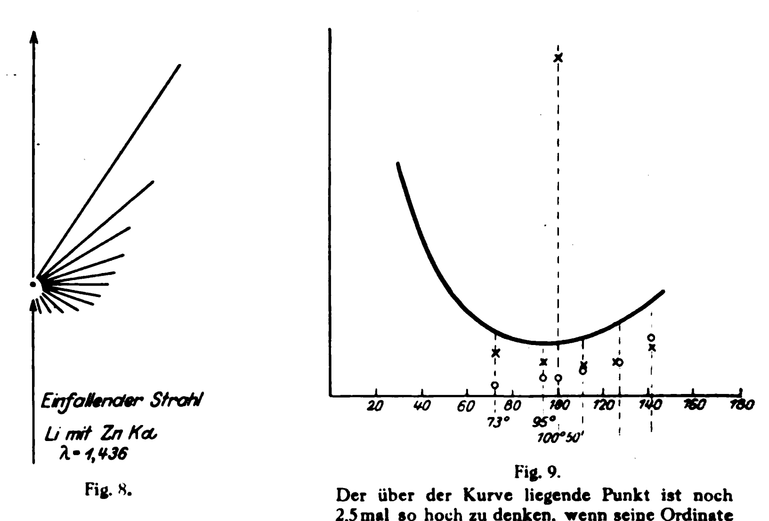


Fig. 8.

Fig. 9.
Der über der Kurve liegende Punkt ist noch 2,5 mal so hoch zu denken, wenn seine Ordinate denselben Maßstab wie die der Kurve haben soll.

für die intensivste Linie (110) wurde 1 gesetzt und alle anderen auf sie bezogen. Diese Maxima stimmen der Lage und Intensität nach überein mit den für ein raumzentriertes kubisches Gitter von der Kantenlänge $a = 3{,}50$ Å zu erwartenden. Ihre Intensität ist auf (110) bezogen so, wie man sie erhält, wenn man den Lorentzfaktor für monochromatisches Licht, den Polarisationsfaktor, den Häufigkeitsfaktor und den Strukturfaktor in Betracht zieht. In Fig. 9 ist die Photometerkurve der zwischen den Maxima liegenden Streuintensität gezeichnet. Die Maxima sind fortgelassen, da es schwer ist, beide im gleichen Maßstab zu zeichnen. Die Ordinaten geben für diese Punkte die Werte $J_{kl} + J_{co}$ an. Wenn man nun durch eine Comptonaufnahme das Verhältnis J_{kl}/J_{co} für mehrere Θ bestimmt, kann man J_{co} selbst berechnen und sehen, ob in der verschobenen

[1]) Durch Kristallreflexion monochromatisiert.

Strahlung Interferenzmaxima auftreten. (Außerdem erhält man aus diesen Messungen die Winkelabhängigkeit der Intensität der Comptonstrahlung. Hierauf gehen wir aber erst in § 3 ein.) Bei der Suche nach Interferenzmaxima in der Comptonstrahlung kann man nun, wie wir sehen werden, die Maxima, wenn sie überhaupt auftreten, nicht genau an derselben Stelle erwarten, an der die Maxima der unverschobenen Strahlung liegen, sondern infolge der abweichenden Wellenlänge unter Winkeln, welche von den in der Fig. 8 gezeichneten ein wenig abweichen. Trägt man zunächst in die Fig. 9 das unter dem Streuwinkel von 95^0 erhaltene Verhältnis J_{kl}/J_{co} ein, so bekommt man den als Kreis bezeichneten Punkt für die Comptonintensität und den mit einem Kreuz bezeichneten für die unverschobene Linie. Dann wurde die Sekundärstrahlung so spektroskopiert, daß die Mittellinie des etwa 3^0 geöffneten Bündels bei $100^0\,50'$ lag; dies ist die Richtung der Interferenz (123), deren Intensität sich zu (110) verhält wie 1 : 7.

$$i_{100^0\,50'} \text{ ergab sich zu } 25.$$

Hier war also die unverschobene Linie bedeutend stärker als die verschobene. Nimmt man wieder die Summe $J_{kl} + J_{co}$ hinzu, welche in der Fig. 9 für diesen Winkel $100^0\,50'$ mit einem Kreuz bezeichnet ist, so erhält man wiederum den runden Comptonpunkt und den Punkt der normal gestreuten Intensität ganz knapp unter dem Kreuz. Eine weitere Aufnahme bei 106^0 ergab das in der Fig. 9 ebenfalls zum Ausdruck gebrachte Verhältnis

$$i_{106^0} = 1{,}1.$$

Diese Richtung liegt in der Mitte zwischen den Interferenzkreisen (123) und (400); enthält also keine interferenzmäßig aufgehäufte klassische Streustrahlung.

Die Fig. 9 zeigt nun deutlich, daß im Bereich des Interferenzmaximums (123) zwar die klassische Streustrahlung besonders hohe Intensität erreicht, daß aber der entsprechende Comptonpunkt völlig in die Kurve der rechts und links davon gestreuten Comptonintensität hineinfällt. Da nun das möglicherweise vorhandene Comptonmaximum nicht mit dem gewöhnlichen Maximum zusammenzufallen braucht, sondern etwas benachbart liegen könnte, haben wir bei der Messung von $i_{100^0\,50'}$ nach H. Seeman spektroskopiert und den Kristall während der Aufnahme um einige Grade gewackelt. Da der Öffnungswinkel des Sekundärstrahls ebenfalls 2 bis 3^0 betrug, wurde auf diese Weise die ganze in der Umgebung von (123) befindliche Strahlung mit untersucht. Es war also auch in der Umgebung der gewöhnlichen Interferenzmaxima kein Comptonmaximum vorhanden.

Daß in größerem Abstand, also in dem Zwischenraum, keine Comptonmaxima vorhanden sind, geht daraus hervor, daß man bei normalen Debye-Scherreraufnahmen Maxima, die **nicht** in das Interferenzbild des untersuchten Kristalls paßten, **nicht** gefunden hat.

Dieses Ergebnis besagt also, daß die bei der gewöhnlichen Streustrahlung bestehende Kohärenz zwischen den von den verschiedenen Kristallatomen ausgehenden Streuwellen und der einfallenden Welle bei der Comptonstrahlung nicht vorhanden ist. Wie stimmt nun dieses Ergebnis zu den bisherigen Anschauungen über die Comptonstrahlung? Hätte man nicht vielleicht ein Auftreten von Interferenzen erwarten müssen, zumal ja unsere Versuche gezeigt haben, daß auch die Schwingungsrichtung der Streuwelle mit der der einfallenden Welle übereinstimmt?

Vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips, nach dem man sich den Quantenmechanismus ersetzt denkt durch die Streuung an einem bewegten Elektron, hätte man dann Interferenzmaxima zu erwarten, wenn man sich den klassischen Ersatzprozeß als eine Streuung an einem mit der einheitlichen Geschwindigkeit $c\beta$ bewegten Elektronengitter vorstellt. Dann treten Maxima auf, deren Lage sich sofort aus der Überlegung ergibt, daß für ein mitbewegtes System die Maxima an den Stellen liegen, die sich aus der gewöhnlichen Interferenztheorie ergeben, wenn man bedenkt, daß für das mitbewegte System die einfallende Frequenz nicht ν_0, sondern wegen des Dopplereffekts eine andere ist. Die Strahlen größter Intensität im ruhenden System ergeben sich dann durch einfache Transformation. Die neuen so erhaltenen Reflexionswinkel ϑ_b sind dann durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\sin\vartheta_b = \frac{\lambda_0}{2d} \cdot \frac{1+\beta}{\left(1+\beta\sqrt{1-\frac{\lambda_0^2}{4d^2}\frac{1+\beta}{1-\beta}}\right)}.$$

Unser Resultat besagt nun, daß ein solches klassisches Ersatzmodell für die Comptonstrahlung nicht zutreffend ist. Oder, allgemeiner ausgesprochen, man kann daraus folgern, daß zwischen den Streuprozessen an den verschiedenen Elektronen keine solchen Phasenbeziehungen bestehen, wie sie bei der gewöhnlichen Streuung an einem Kristall infolge des regelmäßigen Abstandes der Schwingungszentren im klassischen Bilde vorhanden sind [1]).

[1]) Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß unser Resultat nur besagt, daß keine Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen von den verschiedenen Elek-

Vom Quantenstandpunkt aus läßt sich obiges Ergebnis folgendermaßen auffassen. Die Interferenzmaxima der gewöhnlichen Streustrahlung lassen sich nach Duane[1]) vielleicht folgendermaßen deuten: Der Kristall ist gewissen Quantenbedingungen unterworfen und kann daher nur in gewissen Beträgen Impuls aus der Strahlung aufnehmen. Der Impulssatz führt dann dazu, daß solche Impulsaufnahme aus der Strahlung nur in gewissen Richtungen erfolgen kann und daher auch nur in gewissen Richtungen Licht gestreut wird. Der tiefere Grund für diese Quantenbeziehungen liegt natürlich in den den Kristall zusammenhaltenden Kräften und so geht in die Quantenbedingungen im wesentlichen die Identitätsperiode des Kristalls ein. Da nun die Grundlage der Comptonstreuung darauf beruht, daß die streuenden Elektronen frei sind, zumindest in ihrem Endzustand frei sind, d. h. keinen Kräften unterworfen sind, so kann man wohl kaum Elektronen, während sie sich am Comptonprozeß beteiligen, Quantenbedingungen unterwerfen, die von dem Zusammenhalt des Kristalls herrühren[2]). Das Fehlen von Interferenzmaxima bei der Comptonstrahlung paßt also zu diesem Bilde der Quanteninterferenzen.

III. Die Intensität der Comptonstrahlung.

Wir kommen nun zu der Frage nach der Intensität der Comptonstrahlung. Ihre Intensität ist durch die Formel (4') überhaupt nur dann angebbar, wenn es sich um Streuung an freien Elektronen handelt. Da nun bei der Streuung am festen Körper die Elektronen alle gebunden sind, wird die Formel nur bei sehr hohen Frequenzen verwendbar sein, wo die Ablösungsarbeit für die Elektronen klein genug gegen das Energiequant $h\nu_0$ der einfallenden Welle ist. Bei Messungen an γ-Strahlen scheint in der Tat Formel (4') die Meßergebnisse richtig wiederzugeben. Bei kleineren Frequenzen wird dagegen infolge der Bindungsenergie der Elektronen

tronen ausgehenden Streustrahlen vorhanden sind. Es ist aber wohl möglich und wird auch vielleicht durch die Tatsache, daß der Schwingungszustand der Comptonstrahlung mit dem der einfallenden Strahlung übereinstimmt, zu vermuten nahe gelegt, daß der an einem Elektron gestreute Strahl (klassisch gesprochen) in einer bestimmten Phasenbeziehung zum erregenden Strahl steht. Es ist auch bei dem Quantenprozeß der Streuung der Resonanzlinie das Vorhandensein solcher Phasenbeziehung wohl möglich.

[1]) W. Duane, l. c.

[2]) Würden nämlich die Elektronen vor und nach dem Prozeß unter dem wesentlichen Einfluß der Kristallkräfte stehen (und dies ist für die Aufstellung obiger Quantenbedingungen notwendig), so würde infolge dieser Kräfte nicht nur eine Impulsübertragung auf das einzelne Elektron, sondern auch auf den übrigen Kristall erfolgen und damit sich eine andere Wellenlängenänderung ergeben.

eine Modifikation der Erscheinungen eintreten, die bewirkt, daß eine dem Streukörper spezifische Wellenlängen- und Winkelabhängigkeit der Intensität der Comptonstrahlung eintritt, die sich der Formel (4') überlagert. Wir wollen auf die einzelnen Theorien[1]), die den Einfluß der Bindungsenergie der Elektronen auf die Comptonstrahlung behandeln, hier nicht näher eingehen. Auf alle Fälle wird wohl für die Teilnahme der Elektronen am Comptoneffekt das Verhältnis T/E maßgebend sein. Dabei ist T die Energie, die bei einer Streuung im bestimmten Winkel Θ auf ein ruhendes freies Elektron comptonmäßig übertragen wird, gemäß Formel (2), E ist die Ablösungsarbeit der Elektronen. Ist dieses Verhältnis sehr groß, so wird der Comptoneffekt mit einer Intensität, wie sie durch Gleichung (4') gegeben ist, auftreten können. Nähert sich aber dieses Verhältnis dem Werte Eins, so wird, wie manche Autoren annehmen, eine Verbreiterung der Comptonlinien eintreten (weil nämlich auch Energie und Impuls auf das Atom in merklicher Größe übertragen wird.) Außerdem kann aber auch noch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten comptonmäßiger Prozesse überhaupt von dem Verhältnis T/E abhängen. Da T mit wachsendem Winkel wächst, ist dadurch auch eine Intensitätsverschiebung mit dem Winkel bedingt. Die Prüfung der hier herrschenden Beziehungen ist nun zunächst nach zwei Punkten zu ordnen.

1. Wie hängt bei festem λ und Θ die Intensität vom Streustrahler ab?

Für die Amplitude der klassisch gestreuten Strahlung ist aus der Theorie der Kristallinterferenzen bekannt, daß sie wie Z zunimmt, woraus folgt, daß die Intensität in den Interferenzmaximis wie Z^2 zunimmt, da sich die Amplituden addieren. Neben den Interferenzmaximis ist die gestreute Intensität proportional Z und dasselbe gilt auch für die diffuse Streuung an amorphen Körpern mit recht guter Näherung, solange man berechtigt ist, die einzelnen Beugungszentren als unabhängig voneinander anzusehen. Bei der klassischen Streuung beteiligen sich also alle vorhandenen Elektronen mehr oder weniger gleichartig am Streuprozeß.

An der Comptonstreuung nehmen aber wohl nur diejenigen Elektronen teil, welche als frei angesehen werden können, und die Frage nach der Intensität bei verändertem Z kommt darauf hinaus, die verschiedenen Elemente bezüglich ihrer „freien“ Elektronen miteinander zu vergleichen.

Experimentell kann man diese Frage auf zweierlei Art studieren: Man kann, wie es Bergen Davis[2]) getan hat, die Intensitäten der

[1]) E. M. Jauncey, Phys. Rev. **25**, 236, 314, 733, 881, 1925.
[2]) Bergen Davis, Phys. Rev. **25**, 737, 1925.

verschobenen Linie bei den verschiedenen Elementen miteinander direkt vergleichen, ohne auf die unverschobenen Linien überhaupt Rücksicht zu nehmen[1]). Wenn man dies tut, hat man dafür zu sorgen, daß die verschiedensten Streustrahler genau gleiche Form haben und genau an die gleiche Stelle gelangen, was in der zitierten Arbeit durch eigene besonders sorgfältig montierte Haltevorrichtungen erreicht wurde. Man hat in diesem Falle auch auf die mit steigender Ordnungszahl wie Z^4 zunehmende Absorption Rücksicht zu nehmen. Tut man das, so findet man, daß sich bei Streuung von Molybdän-K-Strahlung unter 90° an Al, S und Ca die Intensitäten so verhalten, als ob sich alle Elektronen auch am Comptonstreuprozeß beteiligen würden. In der Tabelle 1 haben wir

Tabelle 1.

C_6	Al_{13}	S_{16}	Ca_{20}
$E_K \sim 290$ Volt	$E_K = 1550$ Volt	$E_L \sim 150$ Volt	$E_L \sim 300$—400 Volt
$E_L \sim 35$ "	$E_L = 130$ "		8 L Elektr.
2 K Elektr.	8 L Elektr.	8 L Elektr.	8 M "
4 L "	3 M "	6 M "	2 N "

nun die Elektronenzahlen der verschiedenen Niveaus dieser Elemente und die ungefähren entsprechenden Anregungsspannungen aufgeschrieben. T ist für $\Theta = 90^0$ und $\lambda = \mathrm{Mo}\,K_\alpha$ ungefähr 500 Volt. Man sieht also, daß bei Al die K-Elektronen wohl sicher nicht mehr am Comptoneffekt teilnehmen. Die Ablösungsarbeit der L-Elektronen beträgt $^1/_4$ bis $^1/_5$ von T Sie können möglicherweise noch mitwirken. Bei S werden vielleicht auch noch die L-Elektronen mitwirken. Beim Ca hingegen ist die L-Ablösungsarbeit 300 bis 400 Volt wohl schon mehr als halb so groß wie T Man möchte annehmen, daß hier schon eine Abnahme der Intensität eintreten müßte. Aus der Messung von Bergen Davis folgt aber, daß auch die L-Elektronen des Ca noch mit fast voller Stärke am Comptoneffekt beteiligt sind. Besteht sein Ergebnis zu recht, so heißt das, daß auch Elektronen mit verhältnismäßig großer Ablösungsenergie an der Comptonstrahlung noch teilnehmen. Allerdings sind die Resultate nicht eindeutig, da entsprechende Messungen an Kohle einen zu kleinen Wert ergaben. Man könnte freilich auch folgende Annahme machen. Bei Kohle nehmen die K-Elektronen nicht teil, da $E_K \sim 300$ Volt, daher ist die Intensität nur $^2/_3$ der Intensität, als wenn alle Elektronen an der

[1]) Solche Aufnahmen sind wohl nur gut mit der Ionisationskammer zu machen, da bei der photographischen Methode die lange Belichtungszeit stört.

Streuung teilnehmen. So könnte man den höheren Wert bei Al daraus verstehen, daß bei Al fast alle Elektronen schon an der Streuung teilnehmen. Dann versteht man aber wieder nicht, warum beim Ca, wo die L-Ablösungsenergie eher noch größer ist, als die K-Ablöseenergie der Kohle, die L-Elektronen noch mitstreuen[1]).

In anderer Weise hat P. A. Ross[2]) die Intensität der Comptonstrahlung in Abhängigkeit vom Streustrahler gemessen, indem er ihr Verhältnis zur Intensität der klassisch gestreuten Strahlung bestimmte. Da sich bei Verwendung von Mo-K-Strahlung bei einem Streuwinkel von 90° die verschobene und unverschobene Linie in ihrer Wellenlänge nur sehr wenig unterscheiden, ist die Absorption im Streustrahler auf dieses Intensitätsverhältnis ohne Einfluß und man mißt mit ihm das Verhältnis der klassisch streuenden Elektronen zu denen, welche comptonmäßig streuen. Das Experiment ergab, daß $i = \frac{J_{co}}{J_{kl}}$ mit steigender Ordnungszahl abnimmt; die erhaltenen Zahlen zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2.

Elektronenenergie und Elektronenzahl	Streustrahler	Strahlung	Winkel	$\frac{Jc}{J\text{-Gew.}}$
siehe Tab. 1	C	Mo K_α	90°	1,7
	Al			0,7
	S			0,29
$E_L \sim 1000$ $E_M \sim 297$ $E_N \sim 104$ 12 M Elektr. 1 N Elektr.	Cu			0,32
$E_M \sim 720$ $E_N \sim 100$ 12 M Elektr. 12 N Elektr.	Ag			0,21
—	Pb			0,024

Wir haben in der Tabelle noch die entsprechenden Ablösungsarbeiten eingetragen und die ungefähre Zahl der Elektronen, die am Comptonprozeß noch teilnehmen können.

Man würde aus diesen Werten schließen, daß mit zunehmender Ordnungszahl zwar die Zahl der klassisch streuenden Elektronen proportional Z zunimmt, nicht aber die Zahl der comptonmäßig streuenden, wodurch das Verhältnis $\frac{J_{co}}{J_{kl}}$ mit wachsendem Z in der Tat abnimmt. Dies erscheint insofern vernünftig zu sein, als für den Comptonstreuprozeß stets

[1]) Allerdings scheint es uns nicht ganz sicher, ob die Voraussetzungen, unter denen die Absorption von Bergen Davis berücksichtigt wird, zutreffend sind.

[2]) P. A. Ross, Phys. Rev. 25, 282, 1925.

nur die „locker“ gebundenen Elektronen in Frage kommen, deren Zahl bei schweren Elementen wesentlich geringer ist als die Gesamtzahl der Elektronen. Genauere Aufschlüsse kann man aber aus diesen Messungen nicht erhalten, da das Verhältnis, wie wir oben gezeigt haben, sehr stark davon abhängt, ob man bei der Streuung in einem Debye-Scherrer-Ring mißt oder nicht. Da nun bei Mo K-Strahlung diese Ringe in der Nähe von 90° schon recht dicht liegen, sind sicher viele Schwankungen darauf zurückzuführen.

2. Wie ändert sich die Intensität der Comptonstrahlung bei festgehaltenem Streustrahler und festem Θ bei veränderter Wellenlänge?

Auch über diesen Punkt liegt bereits experimentelles Material vor, welches darauf hindeutet, daß die Intensität der Comptonstrahlung mit abnehmender Wellenlänge stark zunimmt. Auch unsere Versuche am Li mit Zn K_α-Strahlung zeigen dieses Verhalten insofern, als $\frac{J_{co}}{J_{kl}}$ in der Nähe von 90° etwa 0,3 ist, während beim gleichen Ablenkungswinkel und Streustrahler bei Verwendung von Mo-Strahlung i sicher größer als 1 ist. Hierzu ist nun folgendes zu sagen. Wir haben Versuche mit Mo K_α-Strahlung an Kohle unter 90° gemacht. Die verwendete Kohle war möglichst klein kristallin. Wir erhielten in der Debye-Scherreraufnahme nur einen verwaschenen Interferenzring bei kleinem Θ. Die in Richtung $\Theta = 90°$ gestreute unverschobene Strahlung hatte wohl eine Intensität, die von der Größenordnung der Thomsonstreuung an ruhenden Elektronen war. Die Comptonintensität war etwas kleiner, i also fast Eins. Dies wäre vielleicht mit der Annahme verträglich, daß zumindest die vier äußeren Elektronen der Kohle an der Comptonstrahlung voll teilnehmen. Unsere Versuche mit Zn K-Strahlung am Li unter 90° ergaben nun für das Verhältnis i den Wert 0,3. Da wir nun bei diesen Versuchen sicher zwischen zwei Debye-Scherrerringen waren und da ferner die Intensität der unverschobenen Strahlung an solchen Stellen sicher kleiner ist als die Strahlung des amorphen (geschmolzenen) Körpers, so war also die gewöhnliche Streustrahlung hier sicher von geringerer Intensität als die entsprechende Thomsonsche Strahlung (unter Annahme, daß die Intensität der Streustrahlung zwischen den Debyeringen proportional der Elektronenzahl geht). Daß die Comptonstrahlung nur $^1/_3$ der gewöhnlichen Strahlung betrug, könnte man so deuten, daß die K-Elektronen an der Strahlung noch nicht teilnehmen. Ihre Ablöseenergie ist nun etwa 50 Volt. Der T-Wert für $\Theta = 90°$ beträgt 128 Volt. Es würden demnach also solche Elektronen, für die die Ablösearbeit geringer als die Hälfte des ent-

sprechenden T-Wertes ist, nur wenig an der Comptonstrahlung teilnehmen. Auf jeden Fall geht aus unserer Messung hervor, daß sich die Elektronen des Li bei Bestrahlung mit Zn K_α nicht mit der Stärke, wie sie Formel (4') fordern würde, an der Comptonstrahlung beteiligen. Dies Ergebnis würde im übrigen in einem gewissen Gegensatz zu dem Resultat von Bergen Davis beim Ca stehen, nachdem dort die L-Elektronen trotz hoher Ablösearbeit noch am Comptonprozeß teilzunehmen scheinen.

Ob die Elektronen mit einer Ablösearbeit, die nahe der entsprechenden T-Energie liegt, schon am Comptonprozeß teilnehmen, könnte man vielleicht folgendermaßen prüfen. Die Ablösearbeit der L-Elektronen beträgt beim Al etwa 120 bis 140 Volt. Mit Zn K-Strahlung beträgt die T-Energie für 90^0 128 Volt. Bei einem Streuwinkel $\Theta = 90^0$ beteiligen sich also beim Al wohl nur die drei äußeren Elektronen. Wenn nun, sobald die T-Energie die Ablösearbeit einigermaßen übersteigt, die L-Elektronen sich auch beteiligen, so müßte man bei größerem Winkel, etwa bei 150^0 $T = 218$ Volt, einen erheblichen Anstieg der Comptonintensität auch relativ zur gewöhnlichen Streustrahlung wahrnehmen, da dann an Stelle der drei Elektronen nunmehr im ganzen 11 Elektronen comptonmäßig streuen. Die genau hierdurch gegebene Prüfungsmöglichkeit haben wir bisher noch nicht durchgeführt. Wir haben aber ein gewöhnliches Debye-Scherrerdiagramm vom Al mit monochromatischer Zn K_α-Strahlung gemacht. Dabei haben wir die Summe von gewöhnlicher und Comptonstrahlung gemessen. Da nun die Comptonstrahlung unter der obigen Annahme sicher einen merklichen Anteil der gesamten Strahlung zwischen zwei Debye-Scherrerringen ausmacht, hätte sich ein stärkeres Auftreten von Comptonstrahlung wohl auch in einem Ansteigen der Gesamtintensität zwischen zwei Interferenzmaxima bemerkbar machen müssen [1]). Wir haben aber ein über das gewöhnliche Maß des Ansteigens mit größerem Θ hinausgehendes Anwachsen nicht gefunden. Dies scheint also dafür zu sprechen, daß die L-Elektronen sich in diesem Falle, wenn $T > E$ wird, nicht sehr plötzlich an der Comptonstrahlung beteiligen [2]).

Um auch die Winkelabhängigkeit der Intensität der Comptonstrahlung noch über einen etwas weiteren Bereich kennenzulernen, wurden bei Li noch einige weitere Aufnahmen gemacht; die aus den Aufnahmen erhaltenen Comptonintensitäten sind in Fig. 9 eingetragen. In dem untersuchten Bereich zwischen 78^0 und 145^0 steigt also bei Verwendung von Zn K-

[1]) Wenigstens dann, wenn mit einem Ansteigen der Comptonintensität nicht eine Abnahme der klassisch gestreuten Intensität verbunden ist.

[2]) Siehe Bemerkung am Schlusse der Arbeit.



Strahlung und Lithium die Intensität der Comptonstrahlung langsam an. Die Aussage gilt allerdings nur mit der folgenden Einschränkung. Das Röntgenrohr, dem der Primärstrahl entstammt, liefert neben der charakteristischen Strahlung stets auch noch ein kontinuierliches Spektrum; dieses wird im allgemeinen sein Maximum bei einer Wellenlänge haben, welche wesentlich kürzer ist, als die der verwendeten charakteristischen Linie, da man bei der Anregung dieser Linie die kritische Minimalspannung zwecks Erzielung besserer Intensität meist beträchtlich überschreitet. Man pflegt z. B. bei Erregung der Molybdän-K-Serie mit einer Effektivspannung von 45000 bis 55000 Volt zu arbeiten, obwohl die Anregungsspannung nur 20600 Volt beträgt. Dies hat zur Folge, daß das Maximum des Bremsstrahlberges an einer Stelle liegt, welche sehr nahe der halben Wellenlänge der Molybdän-K-Strahlung gleichkommt. Man kann das Verhältnis der beiden Intensitäten nach Verlassen des Glasrohrs auf etwa 5 : 1 schätzen. Beide Strahlungen treffen den Streustrahler, beide erleiden eine Comptonverschiebung und werden im Sekundärstrahl vorhanden sein. Da der Bremsstrahlberg eine gewisse Ausdehnung hat, wird auch in der gestreuten Strahlung eine Intensität von der Wellenlänge $\lambda/2$ wiederum vorhanden sein. Und zwar ist zu erwarten, daß das Verhältnis jetzt etwa 2 : 1 sein wird, da die Strahlung von der doppelten Frequenz erfahrungsgemäß mit besserer Ausbeute die quantenmäßige Wellenlängenverschiebung erleidet. Das zu spektroskopierende Bündel enthält also die beiden Wellenlängen nebeneinander in dem Verhältnis etwa 2 : 1. Reflektiert man nun die Molybdän-K-Linie $\lambda = 0{,}708$ Å z. B. am NaCl (200), so wird zugleich $\lambda/2 = 0{,}354$ Å an (400) reflektiert und kommt am Film genau an dieselbe Stelle; die gemessene Intensität ist also dichromatisch und rührt bei dem oben angenommenen Intensitätsverhältnis zu $^1/_8$ von der halben Wellenlänge her, da die Reflexionsintensität von (400) nur etwa $^1/_4$ der Intensität von (200) ausmacht. Bei unseren Aufnahmen haben wir diese Fehlermöglichkeit dadurch möglichst auszuschalten gesucht, daß wir dafür sorgten, daß die doppelte Frequenz nur in geringer Intensität vorhanden war.

Betrachtet man nun die in Fig. 9 eingetragenen Comptonintensitäten, so ergibt sich folgendes. Für eine Wellenlänge, die der Zn-K-Linie entspricht, ergibt sich eine Comptonintensität nach Formel (6), die schon nahezu mit der Intensitätskurve der Streuung an ruhenden Elektronen zusammenfällt, also erst einen Abfall mit Minimum bei 90° und späteren Anstieg zeigt. Bei kleinem λ hingegen folgt aus Formel (4') bzw. (6), daß die Intensität dauernd mit wachsendem Winkel fällt, was auch durch

Messungen von A. H. Compton[1]) und N. Ahmad[2]) experimentell bestätigt wurde. Unsere Messungen bestätigen nun das aus Formel (6) für lange Wellen folgende Wiederansteigen der Intensität über 90° hinaus, ein Ergebnis, das mit früheren Versuchen von A. H. Compton übereinstimmt. Die Fig. 9 zeigt aber auch, daß das Verhältnis $J_{co} : J_{kl}$ mit steigendem Winkel zunimmt; dies möchten wir als Hinweis darauf ansehen, daß bei größeren Winkeln eine stärkere Teilnahme der Elektronen am Quantenprozeß eintritt. Dies zeigen auch einige neuere Messungen[3]), aus denen hervorgeht, daß bei genügend harter Strahlung (genügend großen T-Werten) überhaupt keine unverschobene Linie auftritt.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft danken wir für die so freundlich zur Verfügung gestellten Mittel.

[1]) A. H. Compton, Phil. Mag. **41**, 749, 1921.

[2]) N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. **109**, 206, 1925.

[3]) S. K. Allison und W. Duane, Phys. Rev. **25**, 235; **26**, 300, 1925; Y. H. Woo, Phys. Rev. **27**, 102, 1926; G. E. M. Jauncey, R. A. Boyd und W. W. Nipper, Phys. Rev. **27**, 103, 1926.

Mathematisch-statistische Untersuchung über die Subelektronen. II[1]).

Von **Herbert Daecke** in Hamburg.

(Eingegangen am 21. Januar 1926.)

Mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten wird in 5 Beobachtungsserien mit sogenannten normalen Ladungen (um $4,77 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. herum) die Abhängigkeit der Ladung vom Radius untersucht. Bei 4 Serien liegt r im Intervall von $^1/_3$ bis $^2/_3$, besitzt also einen Wert, der nicht übersehen werden darf. Über die Art der Abhängigkeit und ihre Ursachen kann allerdings nach dieser Untersuchung noch nichts Näheres ausgesagt werden.

In meiner ersten Untersuchung[1]) habe ich gezeigt: Die Annahme, daß die Subelektronen sich in der Form $\frac{m}{n} \cdot e$ darstellen lassen (n nicht allzu groß und $m < n$), besitzt größere Wahrscheinlichkeit als jede andere Annahme.

Nach diesen Resultaten lag die Schlußfolgerung nahe, daß bei kleinen Radien tatsächlich eine Teilung des Elektrons eintritt, und zwar in n ganze Teile, wobei dann wieder m von diesen n Teilen ($m < n$) vereint auftreten können.

Sieht man sich daraufhin wieder die Tabellen der Ladungswerte aus den Arbeiten von König[2]) und Radel[3]) an, die ich für die erste Arbeit benutzt habe, so erkennt man neben der Berechtigung der oben erwähnten Schlußfolgerung — es lassen sich eine ganze Reihe von Werten absolut sicher und sehr genau als $\frac{m}{n} \cdot e$ identifizieren — auch, daß n immer kleiner werden muß, denn mit abnehmendem Radius a nimmt auch im allgemeinen die Ladung e ab.

Satyendra Ray[4]) zeigte vor einiger Zeit an Ergebnissen von Yü Chen Yang[5]) sogar die Konstanz von $\frac{e}{a}$ (wenigstens an größeren Teilchen), die man allerdings bei den Ergebnissen von König und Radel nicht ganz behaupten kann.

Während man nun ganz allgemein wenigstens die Tatsache zugibt, daß Subelektronen beobachtet worden sind — nur über die Deutung ist

---

1) Vgl. ZS. f. Phys. **31**, 552—575, 1925.
2) M. König, ZS. f. Phys. **11**, 253—259, 1922.
3) E. Radel, ebenda **3**, 63—88, 1920.
4) Satyendra Ray, Ann. d. Phys. **77**, 103—104, 1925.
5) Yü Chen Yang, ebenda **76**, 333—368, 1925.

man sich gar nicht einig —, will man bei den Ladungswerten um 4,77 herum nichts von einer Abhängigkeit vom Radius wissen. Im Gegenteil, man bildet aus allen Beobachtungen das arithmetische Mittel, das meistens auch so um 4,77 herum liegt und achtet nicht darauf, daß Abweichungen bis zu 10 Proz. und darüber vom Wert des elektrischen Elementarquantums vorkommen, die man nicht mit Beobachtungsfehlern erklären kann.

Wenn man auch die Berechnung des Mittelwertes nach dieser Art in das Belieben des einzelnen stellen muß, so ist es meiner Meinung nach vom mathematisch-statistischen Standpunkt aus unkorrekt, von der Tatsache aus, daß dieser Mittelwert nahe bei $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. liegt, die wirkliche Existenz von Subelektronen zu leugnen. Man könnte sonst auf diese Mittelwertsbildung dieselbe Kritik anwenden, die man früher, vor der Messung einzelner Ladungen, an der Bestimmung des Elementarquantums durch die Elektrolyse und durch die Methoden von J. J. Thomson, H. A. Wilson und Rutherford geübt hat[1]).

Man kann vielmehr die Frage stellen, ob nicht bei den sogenannten normalen Werten um 4,77 herum etwas Ähnliches geschieht — wenn auch nicht ganz so ausgeprägt — wie bei König und Radel unterhalb der kritischen Radien, d. h. man könnte fragen, ob auch dort eine Abhängigkeit von Ladung und Radius besteht und wenn ja, wie groß diese ist.

Die mathematische Statistik gibt uns in der Korrelationsmethode ein Mittel an die Hand, diese Frage zu beantworten.

Läßt sich für zwei Reihen von zusammengehörigen Beobachtungen

$$\xi_1 \cdots \xi_n$$

und

$$\eta_1 \cdots \eta_n$$

kein eindeutiges Gesetz $\eta = f(\xi)$ angeben, so ist doch immerhin noch nicht das Bestehen einer irgendwie gearteten Abhängigkeit, für die uns die Ursachen vorläufig noch unbekannt sein können, ausgeschlossen. Im Korrelationskoeffizienten erhalten wir einen Wahrscheinlichkeitswert für die Abhängigkeit der ξ und η voneinander.

Man bilde die arithmetischen Mittel

$$M_\xi = \frac{[\xi]}{n}, \qquad M_\eta = \frac{[\eta]}{n}.$$

[1]) Vgl. z. B. F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **123** [2a], 57—62, 1914.

Die Abweichungen der ξ und η von M_ξ bzw. M_η seien mit $\bar{\xi}$ und $\bar{\eta}$ bezeichnet. Dann bekommt man in

$$r = \frac{[\bar{\xi} \cdot \bar{\eta}]}{\sqrt{[\bar{\xi} \cdot \bar{\xi}] \cdot [\bar{\eta} \cdot \bar{\eta}]}}$$ [1]

den Korrelationskoeffizienten. Mathematisch kann man zeigen, daß $|r| \leqq 1$ ist. Ist r positiv, so wachsen im allgemeinen die ξ, wenn die η wachsen, und nehmen ab, wenn die η abnehmen. Ist r negativ, so wächst im allgemeinen die eine Veränderliche, wenn die andere abnimmt und umgekehrt. $r = 0$ bedeutet völlige Unabhängigkeit der beobachteten Größen. Ist $|r| = 1$, so ist ein Element der einen Reihe völlig durch das entsprechende der anderen Reihe bestimmt. Je größer der absolute Wert von r also ist, desto enger sind die ξ und η voneinander abhängig.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die berechneten Korrelationskoeffizienten[2].

Beobachtungsserie	M_ξ	M_η	$[\bar{\xi} \cdot \bar{\xi}]$	$[\bar{\eta} \cdot \bar{\eta}]$	$[\bar{\xi} \cdot \bar{\eta}]$	r	n
König, Hg in Luft[3]	4,385	1,785	1,256900	2,648235	+ 0,608410	+0,3335	23
König, Hg in CO_2[4]	4,22	2,403	0,505175	0,817865	+ 0,100150	+0,1558	21
Radel, Hg[5] alle normal. Werte	4,421	20,066	18,728017	4558,958540	+114,685690	+0,3925	55
Radel, Hg[5] obere Hälfte	4,628	27,084	2,087509	1599,692048	+ 36,887276	+0,6383	28
Radel, Hg[5] untere Hälfte	4,207	12,788	14,206258	150,257408	− 4,891808	−0,1059	27
Radel, Gold[6]	4,702	32,90	0,827640	104,0701	+ 5,06173	+0,5454	12
Radel, Kolophonium[7]	4,692	39,42	1,969781	6708,9154	+ 41,60367	+0,3619	15

[1]) Die genauere mathematische Entwicklung des Korrelationskoeffizienten, insbesondere auch den Zusammenhang mit der Streuung siehe z. B. P. Riebesell, ZS. f. angew. Math. u. Mech. 2, 195—198, 1922.

[2]) Die Rechnungen sind zum größten Teil mit der Rechenmaschine ausgeführt.

[3]) M. König, a. a. O. S. 256, Tabelle 1, vom Radius $1,248 \cdot 10^{-5}$ cm ab nach oben.

[4]) M. König, a. a. O. S. 257, Tabelle 2, vom Radius $2,110 \cdot 10^{-5}$ cm ab nach oben.

[5]) E. Radel, a. a. O. S. 75, Tabelle 4, obere Hälfte von $41,67 \cdot 10^{-6}$ cm an bis zu $17,44 \cdot 10^{-6}$ cm abwärts, untere Hälfte von $15,00 \cdot 10^{-6}$ cm an bis zu $9,15 \cdot 10^{-6}$ cm abwärts.

[6]) E. Radel, a. a. O. S. 79. Von der Tabelle 6 sind untersucht die „normalen" Werte vom Radius $37,76 \cdot 10^{-6}$ cm an bis zu $28,09 \cdot 10^{-6}$ cm abwärts.

[7]) E. Radel, a. a. O. S. 73, Tabelle 3.



Abgesehen von den zwei Werten + 0,1558 und — 0,1059, die praktisch Unabhängigkeit von Radius und Ladung bedeuten, zeigen die fünf anderen Werte des Korrelationskoeffizienten ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$), daß im allgemeinen eine starke Abhängigkeit vorherrscht, die nicht übersehen werden darf. Ein Korrelationskoeffizient $r = 0{,}55$ widerlegt z. B. die Aussage Radels auf S. 80 seiner Arbeit, daß die „normalen“ Goldladungswerte seiner Tabelle 6 „vom Radius $28{,}09 \cdot 10^{-6}$ ab nach oben konstant“ seien.

Im einzelnen ist zur Tabelle noch folgendes zu sagen: Die normalen Quecksilberladungen bei Radel sind einmal mit der ganzen Reihe untersucht und dann in zwei Hälften geteilt worden. Wie man nämlich bemerkt, kommt in der oberen Hälfte kein Wert vor, der so herausfällt wie die Ladungen 2,46, 1,63, 2,90 der unteren Hälfte. Solche Werte verschieben das arithmetische Mittel bedeutend, damit auch die Werte ξ und sind deshalb geeignet, ein verzerrtes Bild des Korrelationskoeffizienten zu geben. So erklärt sich zwanglos der negative Wert — 0,1059.

Sehr beachtenswert sind $r = 0{,}64$ der oberen Hälfte und $r = 0{,}55$ beim Gold. Interessant ist, daß selbst bei einem Dielektrikum wie Kolophonium der Korrelationskoeffizient den Wert $\frac{1}{3}$ überschreitet.

Über die Art der Abhängigkeit und ihre Ursachen kann allerdings nach dieser Untersuchung noch nichts Näheres ausgesagt werden.

Würde man sich gar nicht um die übrigen Tatbestände der Physik kümmern, so könnte man nach dieser Untersuchung vielleicht aus der Tatsache, daß die Differenz einer ganzen Reihe von sogenannten normalen Ladungswerten gegen 4,77 innerhalb der üblichen Fehlergrenzen mit e/n (vgl. meine erste Untersuchung) übereinstimmt, mit allen Vorbehalten den Schluß ziehen, daß auch schon bei diesen Radien — wie in stärkerem Maße nachher bei noch kleineren Radien — etwa eine Absplitterung von Elektrizitätsmengen e/n stattfindet, womit die Abweichungen bis zu 10 Proz. und darüber vom Werte des elektrischen Elementarquantums zwanglos erklärt wären.

Hamburg 23, im Januar 1926.

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung.

Von **Werner Kolhörster** in Berlin.

(Eingegangen am 27. Januar 1926.)

Vergleich der bisherigen Bestimmungen des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung nebst einigen Folgerungen.

Neben meinen Messungen des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung aus den Jahren 1914 [1]) und 1923 [5]) liegen nunmehr zwei weitere vor, die von Millikan[6]) 1925 im Muir Lake (3900 m) und Arrow-head Lake (1600 m), sowie die von Myssowsky und Tuwim[7]) 1925 am

Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung.

Beobachtungen von	Absorber	Berechnet von	μ_{Luft} in cm^{-1}	μ_{H_2O} in cm^{-1}
Kolhörster 0—9300 m	Luft	Kolhörster 1914 [1])	$0,71.10^{-5}$	$5,5.10^{-3}$
„ 0—9300 m	„	v. Schweidler 1915 [2])	$0,75.10^{-5}$	$5,8.10^{-3}$
„ 0—9300 m	„	Linke 1916 [3])	$0,46.10^{-5}$	$3,6.10^{-3}$
„ 0—9300 m	„	Seeliger 1918 [4])	$0,5\ .10^{-5}$	$3,8.10^{-3}$
„ 2300—3550 m	„	Kolhörster 1923 [5])	$0,34.10^{-5}$ } $2,9.10^{-5}$	$2,6.10^{-3}$ } $2,2.10^{-3}$
„ 2300 m	Eis	„	$0,21.10^{-5}$	$1,6.10^{-3}$
„ 3550 m	„	„	$0,35.10^{-5}$	$2,7.10^{-3}$
„ 40 m	Wasser	„	$0,26.10^{-5}$	$2,0.10^{-3}$
Millikan 1400 m	„	Millikan 1925 [6])	$0,23-0,39.10^{-5}$	$1,8-3,0.10^{-3}$
„ 3900 m	„	„	$0,23-0,39.10^{-5}$	$1,8-3,0.10^{-3}$
Missowsky und Tuwim 30 m	„	Myssowsky und Tuwim 1925 [7])	$0,47.10^{-5}$	$3,6.10^{-3}$

[1]) W. Kolhörster, Abhandl. d. Naturf. Ges. Halle a. S. (N. F.), Nr. 4, Halle a. S. 1914.

[2]) E. v. Schweidler, Elster- u. Geitel-Festschrift, S. 411. Braunschweig 1915.

[3]) F. Linke, Meteorol. ZS. **33**, 157, 1916.

[4]) R. Seeliger, Münch. Ber. 1918, S. 1.

[5]) W. Kolhörster, Berl. Ber. 1923, S. 366.

[6]) R. A. Millikan, Scientific Monthly, S. 661, Dezember 1925. Proc. Nat. Ac. Science **18**, 48, 1926.

[7]) Myssowsky u. Tuwim, ZS. f. Phys. **35**, 299, 1925.

Onegasee. Sie sind in folgender Zahlentafel zusammengestellt und weisen eine nach Lage der Umstände sehr gute Übereinstimmung auf. Daraus dürfte hervorgehen, daß es sich bei allen diesen Messungen um die Höhenstrahlung handelt, die an den verschiedenen Beobachtungsorten und -höhen zwischen 0 und 9300 m mit nahezu dem gleichen Absorptionskoeffizienten auftritt. Hatte ich schon 1914 darauf hingewiesen, daß diese Strahlung ein rund zehnfach größeres Durchdringungsvermögen besitzt als es den bekannten γ-Strahlen radioaktiver Substanzen zukommt, so ergab sich aus meinen Versuchen 1923 ihr Absorptionskoeffizient rund 15 mal kleiner als der der bisher bekannten härtesten γ-Strahlen. Die auch von Millikan hervorgehobene Inhomogenität der Höhenstrahlung dürfte sich in dem Gang des Absorptionskoeffizienten mit der Höhe andeuten, jedoch läßt sich, ebenso wenig wie aus dessen Angaben, leider kein zwingender Beweis für die Härtung der Höhenstrahlung daraus ableiten, weil unter anderem noch die Wirkung der erregten Sekundärstrahlung in Betracht zu ziehen ist. Ich habe daher auf ein ähnliches Verhalten, das sich an meinen Ballonbeobachtungen deutlich zeigt, vorerst kein besonderes Gewicht gelegt, zumal die Inhomogenität der Strahlung, in Analogie mit anderen γ-Strahlen, von vornherein anzunehmen ist, sind doch bisher keine Substanzen bekannt, die homogene γ-Strahlen aussenden.

Rechnet man mit der kürzlich von Bothe[1]) abgeleiteten Formel für die Bestimmung der Wellenlänge, die die Beobachtungen in diesem kurzwelligen Gebiet vielleicht besser wiedergibt, so gelangt man mit $\mu_{H_2O} = 2{,}2 \,.\, 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu einem Wert von $\lambda = 2$ X-Einheiten $(= 2 \,.\, 10^{-11}\,\mathrm{cm})$ bzw. zu Spannungen von ungefähr 6 Millionen Volt.

Millikan selbst errechnet aus seinem Wert $\mu_{H_2O} = 1{,}8 \,.\, 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $3{,}0 \,.\, 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ nach der Formel von Alunad[2]) 0,7 X-Einheiten, während nach Bothe sich die wesentlich höhere Wellenlänge von 1,6 X-Einheiten ergeben würde. Der etwas größere Absorptionskoeffizient von Myssowsky und Tuwim $(3{,}6 \,.\, 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1})$ entspricht einer Wellenlänge von 3,3 X-Einheiten und läßt sich wohl durch die so geringe Intensität der Höhenstrahlung in Meereshöhe erklären, worunter die Meßgenauigkeit natürlich leidet.

In letzterer Arbeit sind noch einige Angaben zu berichtigen: 1. Wie aus der oben mitgeteilten Übersicht hervorgeht, habe ich — nicht

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **34**, 819, 1925.
[2]) U. Alunad, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 206, 1925.

von Schweidler — als erster 1914 den Absorptionskoeffizienten in Luft aus meinen Ballonmessungen bestimmt und angegeben. 2. Die von den Verfassern erwähnten Einwände von Kunsman[1]) kommen nicht in Frage. Ich habe sie seinerzeit als unzutreffend abweisen können[2]) und Otis[3]) hat sie zudem noch experimentell widerlegt.

---

[1]) C. H. Kunsman, Phys. Rev. **16**, 349, 1920.

[2]) W. Kolhörster, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre. Hamburg 1924.

[3]) Russel M. Otis, Phys. Rev. **22**, 199, 1923.

Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem.

Von Gerold v. Gleich in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 30. Januar 1926.)

Es wird gezeigt, daß die bekannte Formel für die Massenveränderlichkeit genau genommen nur eine Näherung ist, daß sie für Gravitationsfeld und für Coulombsches Feld leicht verschieden ist, und schließlich, daß die Allgemeine Relativitätstheorie, speziell das Einsteinsche Linienelement, mit der Feinstruktur der Spektrallinien nicht vereinbar ist.

§ 1. Unlängst habe ich in dieser Zeitschrift [1]) in die Formeln von E. T. Whittaker den bekannten Ausdruck für die veränderliche Masse („K.Th.M."), nämlich

$$m = m_0 (1 - \xi)^{-\sigma}, \quad \xi = \frac{v^2}{c^2}, \quad \sigma = \frac{1}{2} \tag{1}$$

(c Lichtgeschwindigkeit, v Geschwindigkeit des Planeten usw.) eingesetzt. Ich habe das Ergebnis ohne weitere Stellungnahme [2]) mit Zurückhaltung wiedergegeben, weil, wie dort bereits betont, darüber gestritten werden kann, ob die potentielle Energie von der Massenveränderlichkeit berührt wird oder nicht. Der Begriff der potentiellen Energie ist streng-genommen zunächst nur eine mathematische Konstruktion, deren physikalische Bedeutung nicht in jedem Falle völlig klar auf der Hand liegt. Sie ist — man gestatte den trivialen Ausdruck — ein Stapelplatz, auf dem jedes Energiequantum, das irgendwie unserer direkten Wahrnehmung entschwindet, jederzeit untergebracht werden kann. Empfehlenswerter ist, die potentielle Energie und die auf ihr beruhenden Rechenmethoden nicht von vornherein anzuwenden.

Deshalb habe ich inzwischen an anderem Orte [3]) für das Zweikörperproblem unter einfachen, genau festgelegten Voraussetzungen [4]) mit den alten hinlänglich bekannten Methoden die durch die Massenveränderung bewirkte Perihelstörung ermittelt mit dem Ergebnis, daß sie im Sonnensystem während eines Planetenumlaufs

$$\varDelta \varpi_{\varkappa} = 2 \frac{k^2}{c^2} \frac{\pi}{p} \tag{2}$$

[1]) ZS. f. Phys. 35, 15ff., 1925.

[2]) A. a. O. S. 19.

[3]) Ann. d. Phys. 78, 498 ff., 1925.

[4]) D. h. Kraft gleich Differentialquotient der Bewegungsgröße mv nach der Zeit t; v auf den gemeinsamen Schwerpunkt bezogen.

ist. Für das Atommodell, bei dem an die Stelle der veränderlichen anziehenden Massen die konstanten Ladungen E und e des Kerns und des Elektrons treten, gilt jedoch

$$\Delta \varpi_a = \frac{k^2}{c^2} \frac{\pi}{p}. \tag{3}$$

$p = a(1 - e^2)$ ist der Bahnparameter; k^2 das Quadrat der Gaußschen Konstante bzw. in (3) dementsprechend gleich $E \cdot e/m_0$, wo m_0 die Ruhmasse des Elektrons ist.

Demgegenüber verlangt bekanntlich die Einsteinsche Formel der Allgemeinen Relativitätstheorie

$$\Delta \varpi_e = 6 \frac{k^2}{c^2} \frac{\pi}{p}. \tag{4}$$

Die Formeln (2), (3) und (4) sind Näherungsausdrücke, zu denen eigentlich Glieder der Ordnung k^4/c^4 usw. hinzugehören, die sich aber jedenfalls im Sonnensystem der Beobachtung völlig entziehen. Die Formeln werden für Sonnensystem und Atommodell gleichartiger, wenn k aus ihnen eliminiert [1]) wird. Da $k a^{-1/2}$ die mittlere Geschwindigkeit v_0 des bewegten Massenpunktes in der Ellipse mit der Halbachse a ist oder, was dasselbe ist, seine konstante Geschwindigkeit in der Kreisbahn mit dem Radius a, so lassen sich die Ausdrücke (2), (3) und (4), wenn φ der Exzentrizitätswinkel [2]) ist, zusammenfassen in

$$\Delta \varpi_i = i \cdot \pi \left(\frac{v_0}{c \cdot \cos \varphi}\right)^2. \tag{5}$$

Bei gleichem v_0 ist mithin $\Delta \varpi$ umgekehrt proportional [3]) zu $\cos^2 \varphi$. Der Index i ist für das Coulombsche Feld $= 1$, für das Gravitationsfeld $= 2$, für Einsteins Folgerung [4]) aus seiner eigenen Theorie dagegen $= 6$.

Daß die Inanspruchnahme von $i = 1$ für die „Spezielle Relativitätstheorie" zu Unrecht geschieht, habe ich unlängst in dieser Zeitschrift [5]) näher erläutert. Es läßt sich des weiteren unschwer zeigen [6]), daß, wenn

[1]) Für die weiteren Rechnungen ist es übersichtlicher, k beizubehalten.

[2]) $\sin \varphi = e$.

[3]) Daß im Nenner $\cos^2 \varphi$ stehen muß, ist für mich im Gegensatz zu neuerdings geäußerten Zweifeln, unbedingt sicher. Man vergleiche die ganz analog entstandenen Formeln in F. Tisserand, Mécanique céleste, t. IV, 502, 507, 508, 509.

[4]) Es dürfte heutzutage die Ansicht immer weiter durchdringen, daß aus der Allgemeinen Relativitätstheorie ein bestimmter Wert von i gar nicht abgeleitet werden kann. Siehe unten Formel (39).

[5]) ZS. f. Phys. **35**, 7 ff., 1925.

[6]) Durch eine sehr einfache Verallgemeinerung der Rechnung in Ann. d. Phys. **78**, 498 ff., 1925.

das Massengesetz — Formel (1) — einen anderen Potenzexponenten hätte, im Ausdruck (5) für das Atommodell $i = 2\sigma$ für das Sonnensystem $i = 4\sigma$ wäre.

§ 2. Man kann noch allgemeiner — was zu sehr übersichtlichen Ergebnissen führt — die Frage stellen, wie sich der Ausdruck (5) für ein ganz allgemeines Massengesetz

$$m = m_0 f(\xi), \quad \xi = \frac{v^2}{c^2} \tag{6}$$

gestalten wird, wo die $f(\xi)$ zunächst unbestimmt[1]) bleibt.

Die Rechnung[2]) ergibt hier als Bewegungsgleichungen für das modifizierte Zweikörperproblem die folgenden:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{Kx}{r^3} = -\mu \frac{dx}{dt}, \quad \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{Ky}{r^3} = -\mu \frac{dy}{dt}, \tag{7}$$

worin

$$\mu = \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \tag{7 a}$$

ist. Für das Sonnensystem ist hier

$$K = k^2 \left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-2} \tag{8 a}$$

(M Sonnenmasse, m Planetenmasse), wofür man unbedenklich[3])

$$K = k^2 \tag{8 b}$$

setzen darf. Für das Atommodell dagegen ist

$$K = k^2 \frac{m_0}{m} \left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-2} \tag{9}$$

(M Kernmasse, m Elektronenmasse).

Der Ausdruck (6) in die Formel (9) gesetzt, liefert

$$K = \frac{k^2}{f(\xi)} \left(1 + \frac{m_0 f(\xi)}{M_0 f\left(\xi \frac{m^2}{M^2}\right)}\right)^{-2}. \tag{9 a}$$

Für das Wassertoffatom ist m_0/M_0, was im folgenden mit ϱ bezeichnet wird, etwa gleich $^1/_{1840}$, so daß im Nenner auf der rechten Seite von (9 a) füglich zunächst m/M durch m_0/M_0 ersetzt und weiter un-

---

[1]) Im Verlauf der Rechnung wird sich freilich die Notwendigkeit einer ganz bestimmten $f(\xi)$ ergeben.

[2]) Vgl. Anm. 6, S. 151.

[3]) Ann. d. Phys. 78, 499, 1925.

bedenklich $f\left(\xi \frac{m^2}{M^2}\right) = 1$ gesetzt werden darf. Damit wird (9a), indem wir von jetzt ab der Kürze wegen einfach f statt $f(\xi)$ schreiben, zu

$$K = \frac{k^2}{f}\left(\frac{1}{1+\varrho f}\right)^2, \tag{9b}$$

wobei sich die Klammer in eine stark konvergierende Reihe entwickeln läßt.

Aus den Gleichungen (7) folgt zunächst durch Elimination des zweiten Gliedes der linken Seite mit Übergang auf Polarkoordinaten ($x = r\cos w$, $y = r\sin w$), wenn $r^2 \frac{dw}{dt} = z$ gesetzt wird: $\frac{dz}{z} = -\mu dt$ und, da wegen (7a) und (6) $\mu dt = \frac{df}{f}$ ist, folgt durch Integration: $\ln z = \text{Const} - \ln f$ oder $z = \frac{\text{Const}}{f}$. Und da für $f = 1$ bekanntlich $z = k\sqrt{p}$ ist, hat man das Flächenintegral:

$$r^2 \frac{dw}{dt} = \frac{k\sqrt{p}}{f}. \tag{10}$$

Dies gilt im Sonnensystem wie im Atommodell; ganz einerlei, welcher Art $f(\xi)$ ist.

§ 3. Weiterhin folgt aus (7) auf bekannte Weise, indem $\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = v^2$ ist:

$$\frac{1}{2} d(v^2) + \frac{1}{2}\frac{K}{r^2} d(r^2) = -\mu v^2 dt \tag{11}$$

oder mit (6) und (7a) nach Umgruppierung und nach Division mit dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit:

$$\frac{1}{2} d\left(\frac{v^2}{c^2}\right) + \frac{v^2}{c^2}\frac{df}{f} = \frac{K}{c^2} d\left(\frac{1}{r}\right). \tag{11a}$$

Da nun nach (1) $\frac{v^2}{c^2} = \xi$ ist, folgt für das Coulombsche Feld mit (9b):

$$\frac{1}{2}(1+\varrho f)^2 . f . d\xi + (1+\varrho f)^2 . \xi . df = \frac{k^2}{c^2} d\left(\frac{1}{r}\right). \tag{12}$$

Die Integration dieser Differentialgleichung zwischen f, ξ, r würde den durch c^2 dividierten Energiesatz

$$T + V = h \tag{13}$$

ergeben[1]) und offenbar steht in der Gleichung (12) auf der linken Seite der Wert $\frac{dT}{c^2}$, auf der rechten der Wert $-\frac{dV}{c^2}$, der aber wiederum gleich $\frac{dT}{c^2}$ ist. Nebenbei bemerkt ist dies die Ursache, weshalb kleine Effekte, d. h. solche, die sich in konvergente Potenzreihen nach $\frac{T}{c^2}$ $\left(\text{bzw. nach } \frac{V}{c^2}\right)$ entwickeln lassen, nach Belieben umgekehrt der potententiellen (bzw. der kinetischen) Energie rechnerisch zugeschoben[2]) werden können.

Macht man nun die eigentlich auf der Hand liegende Hypothese

$$T = c^2 (f - 1), \tag{14}$$

so ist $\frac{dT}{c^2} = df$ und somit wird die Gleichung (12) zu

$$\frac{1}{2} (1 + \varrho f)^2 . f . d\xi + (1 + \varrho f)^2 . \xi . df = df. \tag{15}$$

Nehmen wir den vereinfachten (Grenz-) Fall vorweg, daß $\varrho = 0$ genommen werden darf, so hat man statt (15) einfach

$$\frac{d\xi}{1 - \xi} = -2 \frac{df}{f}. \tag{16}$$

Die zugehörige Integralgleichung ist $\ln (1 - \xi) = \text{Const} + 2 \ln f$ oder, weil für $f = 1$ die Integrationskonstante Null wird,

$$f = f(\xi) = \frac{1}{\sqrt{1 - \xi}}. \tag{17}$$

Damit ist die alte Massenformel (1) erneut erwiesen. Dieses Ergebnis ist aber augenscheinlich alles andere als Relativismus. Denn die Wurzel im Nenner von (17) entsteht auf völlig anderem Wege als in der speziellen Relativitätstheorie oder richtiger der Lorentztransformation. Es ist der reine Zufall, daß in beiden Fällen dieselbe Funktion erscheint. In der Lorentztransformation entsteht sie durch die zwangsweise[3]) Herbeiführung der Invarianz der Kugelwellengleichung in bezug auf geradlinig und gleichförmig gegeneinander bewegte Koordinatensysteme. Hier dagegen entspringt sie der Keplerbewegung als Folge davon, daß in (16) die rechte Seite den Faktor 2 und ein negatives Vorzeichen hat. Sie ist also hier geradezu eine Folgeerscheinung der alten klassischen Mechanik, die durch die Lorentztransformation und deren Weiterspinnung zur Auflösung gebracht werden sollte.

---

[1]) T die kinetische Energie für die Masseneinheit, V die potentielle Energie; h die Integrationskonstante, die für geschlossene Bahnen $= -\frac{k^2}{2a}$, für die Parabel $= 0$, für die Hyperbel positiv ist.

[2]) Daraus erklärt sich auch die Schlußbemerkung ZS. f. Phys. **35**, 21, 1925.

[3]) Siehe H. A. Lorentz, Das Relativitätsprinzip, S. 9, 1914.

Da nun (15) die strenge Differentialgleichung ist, (16) dagegen nur eine Näherung, so ist auch (17) nur eine Näherung, wenn auch wegen der Kleinheit von ϱ eine vortreffliche. Für weitere Näherung ist es am bequemsten, eine Reihenentwicklung

$$f = f(\xi) = 1 + b_1 \xi + b_2 \xi^2 + b_3 \xi^3 + \cdots \tag{18}$$

anzusetzen und in (15) einzutragen. Dann gibt bei Vernachlässigung von ϱ^2 die Methode der unbestimmten Koeffizienten leicht:

$$\left.\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{2}(1 + 2\varrho), & b_2 &= \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\left(1 + \frac{14}{3}\varrho\right), \\ b_3 &= \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6}\left(1 + \frac{118}{15}\varrho\right), & b_4 &= \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6}\cdot\frac{7}{8}\left(1 + \frac{242}{21}\varrho\right) \text{usw.} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

was natürlich für $\varrho = 0$ mit (17) identisch ist. Das Gesetz für die Koeffizienten von ϱ ist etwas unübersichtlich. Z. B. ist

$$b_5 = \frac{1}{5}\left[9 b_4\left(\frac{1}{2} + \varrho\right) + 7\varrho b_3 b_1 + 5\varrho b_2 b_2 + 3\varrho b_1 b_3 + \varrho b_4\right]. \tag{20}$$

Bei sehr großen Werten von ξ, für die sehr viele Glieder der Reihe (18) beibehalten werden müssen, werden die Zusatzglieder trotz der Kleinheit von ϱ merklich. Bei sehr großem ξ müßte die Masse rascher zunehmen als der Formel (17) entspricht. Ob damit die Beobachtungen dargestellt werden können, wäre nachzuprüfen. Im Atommodell können sehr große Werte von ξ nicht vorkommen, ohne daß das System instabil wird. Denn wenn bei vorgegebenem V (bei einer speziellen Quantenbahn) T so sehr wächst, daß — in Formel (13) — die Konstante $h = 0$ wird, so müssen an die Stelle von Kreis und Ellipse die Parabel oder Hyperbel treten. Das betreffende Elektron kann also vom Kern nicht mehr festgehalten werden.

§ 4. Für das Sonnensystem, d. h. das Gravitationsfeld ist (8a) bzw. (8b) in (7) einzusetzen und man erhält analog statt (15)

$$\frac{1}{2}\, d\xi + \xi\, \frac{df}{f} = df. \tag{21}$$

Wünscht man f explizite, so führt wiederum die Methode der unbestimmten Koeffizienten am bequemsten zum Ziele. Statt (19) und (20) werden die Koeffizienten der Reihe (18) auf diese Weise:

$$b_1 = \frac{1}{2}, \quad b_2 = \frac{1}{4}, \quad b_3 = \frac{5}{24}, \quad b_4 = \frac{29}{192} \text{ usw.} \tag{22}$$

Somit ergibt sich die eigentümliche Erscheinung, daß das Gravitationsfeld ein etwas anders geartetes Massengesetz verlangt, als das

Coulombsche Feld. Und deshalb auch ein anderes T. Nun könnte man allerdings in beiden Fällen der kinetischen Energie die Formel (17) aufzwingen und die Restglieder der potentiellen Energie zuschieben. Ein so willkürliches Vorgehen erscheint indes kaum empfehlenswert.

Die Differentialgleichung (21) läßt sich aber auch geschlossen integrieren und liefert nach bekannter Weise

$$\xi = \frac{2}{3} f - \frac{\text{Const}}{f^3}. \tag{23}$$

Setzt man hier

$$f = 1 + \eta \tag{24}$$

und bedenkt, daß ξ und η gleichzeitig die Null als Grenze erreichen, so wird Const $= \frac{2}{3}$ und aus (23) folgt

$$\frac{1}{2}\xi = \eta - \eta^2 + \frac{4}{3}\eta^3 - \frac{5}{3}\eta^4 + \frac{6}{3}\eta^5 - \cdots \tag{25}$$

Da nun nach (24) $\eta = f - 1$ ist und dieses wegen (14) $= \frac{T}{c^2}$ zu setzen ist, so erhält man statt (25): $\frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2} = \frac{T}{c^2} - \frac{T^2}{c^4} + \frac{4}{3}\frac{T^3}{c^6} - \cdots$ oder

$$v^2 = 2T\left[1 - \frac{T}{c^2} + \frac{4}{3}\left(\frac{T}{c^2}\right)^2 - \frac{5}{3}\left(\frac{T}{c^2}\right)^3 + \cdots\right]. \tag{26}$$

§ 5. Wegen $v^2 = \frac{dr^2}{dt^2} + r^2\frac{dw^2}{dt^2}$ ist zur Ermittlung der Kurvengleichung der Bahn die Elimination von $\frac{dw}{dt}$ nötig. Dies geschieht mit Hilfe des Flächenintegrals (10). Indem man $\frac{1}{r} = u$ setzt, wird so:

$$v^2 = \frac{k^2 p}{f^2}\left(\frac{du^2}{dw^2} + u^2\right) \tag{27}$$

und wegen $f = 1 + \frac{T}{c^2}$ folgt aus (26) und (27) streng[1]) für das Sonnensystem:

$$\frac{du^2}{dw^2} + u^2 = \frac{2}{k^2 p} T\left(1 + \frac{T}{c^2} + \frac{1}{3}\frac{T^2}{c^4}\right). \tag{28}$$

---

[1]) Man überzeugt sich, daß die höheren Glieder von $\left(\frac{T}{c^2}\right)^3$ an verschwinden.

Dafür kann wegen $T = -V + h = k^2\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{2a}\right) = k^2(u-g)$ geschrieben werden:

$$\frac{du^2}{dw^2} + u^2 = \frac{2}{p}(u-g)\left[1 + \frac{k^2}{c^2}(u-g) + \frac{1}{3}\frac{k^4}{c^4}(u-g)^2\right], \quad (28\text{a})$$

worin $g = \frac{1}{2a}$, a die Halbachse der elliptischen Bahn ist. Die Integration von (28a) führt auf das elliptische Integral

$$w = \int \frac{du}{\sqrt{R}} + \text{Const} \quad \text{mit} \quad R = a_0 + a_1 u + a_2 u^2 + a_3 u^3,$$

worin die Koeffizienten durch (28a) gegeben sind. Daher läßt sich die Polargleichung der Bahn als Gleichung zwischen r (bzw. u) und einer elliptischen Funktion[1]) von w darstellen. Durch eine einfache Rechnung[2]) erhält man bei Vernachlässigung des sehr kleinen Gliedes mit u^3 zunächst als Koeffizient von u^2:

$$a_2 = -\left[1 - \frac{2}{p}\frac{k^2}{c^2}\left(1 - \frac{k^2}{c^2}g\right)\right]$$

und sodann die Perihelstörung der Ellipse:

$$\Delta\varpi_s = 2\pi\left(\frac{1}{\sqrt{-a_2}} - 1\right) \cong 2\frac{k^2}{c^2}\frac{\pi}{p}, \quad (29)$$

ebenso wie Formel (2).

Für das Atom dagegen ist, falls $\varrho = 0$ genommen wird, was für die Kurvengleichung von sehr geringem Belang ist, wegen (17) an der Stelle des Ausdrucks (23): $\xi = 1 - \frac{1}{f^2}$ oder $v^2 = c^2\left(1 - \frac{1}{f^2}\right)$. Also analog wie oben

$$\frac{du^2}{dw^2} + u^2 = \frac{c^2}{k^2 p}(f^2 - 1) = 2\frac{T}{k^2 p}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{T}{c^2}\right) \quad (30)$$

oder ebenfalls streng (bis auf die Verachlässigung $\varrho = 0$):

$$\frac{du^2}{dw^2} + u^2 = \frac{2}{p}(u-g)\left[1 + \frac{1}{2}\frac{k^2}{c^2}(u-g)\right]. \quad (30\text{a})$$

Der Koeffizient von u^2 ist hier:

$$a_2 = -\left(1 - \frac{k^2}{c^2 p}\right) \quad (31)$$

und wenn man

$$\frac{k}{c\sqrt{p}} = \alpha \quad (32)$$

---

[1]) Praktisch ist dies jedoch wertlos, da die elliptischen Funktionen schließlich doch wieder zur Reihenentwicklung zwingen.

[2]) Entsprechend der in ZS. f. Phys. **35**, 18—19, 1925.

setzt, ist die Perizentrumstörung im Atommodell nach der „K. Th. M." streng[1]):

$$\Delta \varpi_a = 2\pi\left(\frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}} - 1\right). \tag{33}$$

Es tritt also wiederum die aus (17) bekannte Funktion $f(x) = \frac{1}{\sqrt{1-x}}$ auf.

§ 6. Es zeigt sich ferner, daß die durch (32) bestimmte Größe α tatsächlich dasselbe α ist, das in der Theorie der Feinstruktur von A. Sommerfeld die ausschlaggebende Rolle spielt. Seine Formel[2]) für α ist nämlich, wenn wir hier (um die Verwechslung mit der Gaußschen Konstante zu verhüten) die „azimutale Quantenzahl" mit ζ bezeichnen.

$\zeta\gamma = \sqrt{\zeta^2 - \left(\alpha\frac{E}{e}\right)^2}$ oder, was dasselbe ist,

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{\alpha^2 E^2}{e^2 \zeta^2}}. \tag{34}$$

Aus dem Vergleich des § 1 des 6. Kapitels des Sommerfeldschen Werkes[3]) mit den vorstehenden Ausführungen — vgl. besonders Formel (31) — ergibt sich klar, daß

$$\gamma = \sqrt{-a_2} = \sqrt{1 - \frac{k^2}{c^2 p}} \tag{35}$$

sein muß. Aus (34) und (35) folgt daher für den Wasserstoff, bei dem $E = e$ ist,

$$\alpha = \frac{k}{c\sqrt{p}}\zeta. \tag{36}$$

Es würde also α die azimutale Quantenzahl enthalten. Da aber nach der Definition, die Herr Sommerfeld seinem α gibt, für die Ellipsenbahn des „Terms 2_1" α dasselbe sein muß wie für die Kreisbahn des „Terms 2_2" und für die erstere $\zeta = 1$, für letztere $\zeta = 2$ ist, so ist offenbar, wenn a der Halbmesser der genannten Kreisbahn und $p = a(1 - e^2)$ der Parameter der genannten Ellipsenbahn ist,

$$\frac{1}{\sqrt{p}} \cdot 1 = \frac{1}{\sqrt{a}} \cdot 2,$$

d. h. es ist $e = \sqrt{\frac{3}{4}}$, wie es ja in der Tat auch nach der Theorie sein soll. Man darf also nach Belieben für α entweder $2\frac{k}{c\sqrt{a}}$ oder $\frac{k}{c\sqrt{p}}$ schreiben oder man hat für die „Terme 2_1 und 2_2" in Formel (36) identisch $\zeta = 1$ zu nehmen, sobald unter p ausschließlich der Parameter der Ellipse 2_1 verstanden wird[4]). Die Perizentrumsbewegung dieser

[1]) Zwischen α und $\Delta\bar{\omega}$ besteht also eine sehr einfache Beziehung.
[2]) Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, S. 415, Formel (23).
[3]) A. a. O. S. 408—414.
[4]) Der Kreis 2_2 kommt natürlich für Perizentrumsbewegungen nicht in Betracht.

Ellipse ist somit entscheidend für die Aufspaltung der Wasserstofflinien H_α, H_β usw. des sichtbaren Spektrums. Diese Aufspaltung, d. h. Frequenzdifferenz der Komponenten ist, wenn R die Rydbergkonstante ist[1]),

$$\Delta \nu = \frac{R\alpha^2}{2^4}, \tag{37}$$

wofür in der Bezeichnung dieses Aufsatzes $\Delta \nu = \frac{R}{2^4} \cdot \frac{R}{c^2 p}$ geschrieben werden kann oder — wegen (33) —, wenn $\Delta \varpi$ die zugehörige Perizentrumsbewegung ist,

$$\Delta \nu = \frac{R}{2^4}\left[1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{\Delta \varpi}{2\pi}\right)^2}\right] \cong \frac{R}{2^4 \pi} \cdot \Delta \varpi. \tag{38}$$

Diese Formel ist bemerkenswert, weil sie eine unmittelbare Beziehung zwischen Aufspaltung und Perizentrumsbewegung enthält. Wäre nun, wie die Allgemeine Relativitätstheorie verlangt [vgl. die obigen Formeln (3), (4) und (5)], $\Delta \varpi$ sechsmal größer als die kinetische Theorie der Masse laut Formel (33) verlangt, so müßte auch $\Delta \nu$ sechsmal größer sein, als die physikalischen Beobachtungen ergeben. Da aber für die genannten Wasserstofflinien jedenfalls[2]) $\Delta \nu$ etwa $0{,}3\,\mathrm{cm}^{-1}$, sicher $< 0{,}4\,\mathrm{cm}^{-1}$, wahrscheinlich $= 0{,}3645\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist, ist ein sechsfacher Wert $\cong 2\,\mathrm{cm}^{-1}$ völlig ausgeschlossen. Mit der Feinstrukturtheorie Sommerfelds ist also die Allgemeine Relativitätstheorie schlechthin unvereinbar, man müßte denn die Werte der Konstanten e, m, h (Ladung bzw. Masse des Elektrons, Plancksches Wirkungsquantum) völlig umändern oder die Quantentheorie aufgeben. Die Behauptung[3]), es mache „keinen merklichen Unterschied in den Größen der Terme aus, ob man auf das Atom die Allgemeine oder die Spezielle Relativitätstheorie anwende", ist deshalb unrichtig und meine davon beeinflußte Einräumung a. a. O., der Unterschied der Perihelstörung sei durch Beobachtung der Spektrallinien nicht zu fassen, ist natürlich ebenso unzutreffend.

§ 7. Allerdings besitzt die Allgemeine Relativitätstheorie eine Eigenschaft, durch die sie auch mit der kinetischen Theorie der Masse und mit der Sommerfeldschen Feinstrukturtheorie in Einklang gebracht werden kann, nämlich die Vieldeutigkeit ihres Linienelements ds und ihrer Perihelformel. Ich habe auf Grund einer etwas weitläufigen

---

1) A. a. O. S. 427, Formel (7).

2) A. Sommerfeld, a. a. O. S. 428, 429.

3) Vgl. v. Gleich zur Frage der relativistischen Keplerbewegung, ZS. f. Phys. **35**, 8, vgl. v. Laue, Ann. d. Phys. **66**, 284, 1921.

Rechnung[1]) den völlig einwandfreien Nachweis geführt, daß die Perihelformel der Allgemeinen Relativitätstheorie sich schließlich auf den einfachen Ausdruck

$$\varDelta \varpi_e = 2 \frac{k^2}{c^2} \frac{\pi}{p} (\beta + 2) \tag{39}$$

bringen läßt, worin β eine absolut willkürliche Konstante darstellt. Zu dieser Formel gehört als „Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen" das Linienelement

$$d s^2 = -e^{\lambda} d r^2 - e^{\mu} (r^2 d \vartheta^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \, d w^2) + e^{\nu} d x_4^2, \tag{40}$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen, x_4 die Zeitkoordinate ist und worin

$$\lambda = -\nu = 2 \frac{k^2}{c^2 r} = -2 \frac{V}{c^2},$$

$$\mu = 2 \beta \cdot \frac{k^2}{c^2 r} = -2 \beta \frac{V}{c^2}$$

(V die potentielle Energie) ist.

Mit $\beta = 1$ erhält man die Perihelformel von Einstein, Schwarzschild und De Sitter, nämlich $i = 6$ in der Formel (5). Mit $\beta = 0$ könnte man 28″ säkulare Perihelbewegung des Merkur darstellen: $i = 4$ in Formel (5). Die kinetische Theorie der Masse verlangt für das Gravitationsfeld $\beta = -1$, für das Coulombsche Feld $\beta = -\frac{3}{2}$, wie man sofort aus (39) ablesen kann[2]). Das differentialgeometrische Schema der Allgemeinen Relativitätstheorie genügt daher der Feinstrukturtheorie dann und nur dann, wenn das Linienelement der Einsteinschen Theorie entgegen der bisherigen Interpretation derselben mit

$$ds^2 = -e^{\frac{\alpha}{r}} d r^2 - e^{-\frac{3}{2}\frac{\alpha}{r}} (r^2 d \vartheta^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \, d w^2) + e^{-\frac{\alpha}{r}} d x_4^2$$

angesetzt wird, worin α die Einsteinsche Bedeutung $= 2 \frac{k^2}{c^2}$ hat. Eine Stütze der Einsteinschen Theorie ist dies aber keineswegs. Vielmehr ergibt sich zusammenfassend:

Die kinetische Theorie der Masse mit den kleinen Modifikationen des vorstehenden Aufsatzes genügt nicht nur den physikalischen Beobachtungen der Feinstruktur, sondern erweist sich überdies als eine zwingende Folge der klassischen Mechanik und des exakten Newtonschen Gravitationsgesetzes, sobald nur das einstige Axiom von der Konstanz der Masse überhaupt aufgegeben wird.

Ludwigsburg, den 28. Januar 1926.

[1]) Astr. Nachr. Nr. 5424, S. 387 ff., 1926.

[2]) Mit $\beta = -2$ steht das Perihel still.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über die Messung der Permeabilität und Hysteresis ferromagnetischer Stoffe bei Hochfrequenz und die Grundgleichungen für ferromagnetische Stoffe.

Von W. Jaeger und W. Meissner in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. Februar 1926.)

1. Messung der Permeabilität. Um die Abhängigkeit der Permeabilität von der Frequenz zu bestimmen, ist von verschiedenen Beobachtern der Weg eingeschlagen worden, den Widerstand von ferromagnetischen Drähten, für die sich der Skineffekt berechnen läßt, experimentell zu bestimmen. R. Gans und Loyarte [1]) ermittelten den Widerstand aus dem beobachteten logarithmischen Dekrement eines Schwingungskreises, Arkadiew [2]) und Kartschagin [3]) benutzten eine Lechersche Anordnung und berechneten den Widerstand aus der Intensitätsabnahme der elektrischen Wellen längs dieser Drähte. G. Wuckel [4]) hat die Messung an Lecherschen Drähten dadurch wesentlich verbessert und vereinfacht, daß er durch eine über die Drähte gelegte Brücke von passendem induktiven Widerstand die Anordnung auf ein System unendlich langer Drähte zurückführte, bei dem keine Wellen mehr auftreten und der Widerstand aus der Abnahme der Stromintensität längs der Drähte zu berechnen ist. Doch hat er nur die Methode ausgearbeitet, ferromagnetische Drähte aber nicht untersucht.

Alle diese Methoden sind recht umständlich und zum Teil auch nicht genau genug; man erhält den Widerstand nur indirekt aus anderen beobachteten Größen.

Es bietet sich indes eine sehr einfache Methode, den Widerstand von Drähten bis zu sehr hohen Frequenzen zuverlässig direkt zu messen, nämlich die Messung in der Wheatstoneschen Brücke. Diese Methode

---

[1]) R. Gans und Loyarte, Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921.
[2]) Arkadiew, ebenda **58**, 105, 1919.
[3]) Kartschagin, ebenda **67**, 325, 1922.
[4]) G. Wuckel, ebenda **73**, 427, 1924.

ist merkwürdigerweise noch niemals zu dem vorliegenden Zwecke benutzt worden. Wir beabsichtigten schon seit längerer Zeit, auf diese Weise die Permeabilität von ferromagnetischen Drähten bis zu sehr hohen Frequenzen zu messen, doch wurden wir bis jetzt durch andere Arbeiten und Mangel an Hilfskräften verhindert, unsere Absicht auszuführen, und werden auch voraussichtlich nicht in absehbarer Zeit dazu kommen. Deshalb wollten wir nicht versäumen, auf diesen einfachen Weg wenigstens hinzuweisen.

Vor mehreren Jahren ist bereits die Wheatstonesche Brücke von Jaeger und v. Steinwehr[1]) bei hohen Frequenzen in der Weise modifiziert worden, daß im Galvanometerkreis ein Detektor mit Gleichstrominstrument zur Messung eingeschaltet wurde. Später wurde von Giebe und Goens[2]) die Brücke mit Erfolg in derselben Weise bei Hochfrequenz benutzt, um den Widerstand von Schwingungskreisen direkt zu ermitteln. Es ist also keine Frage, daß die Messung des Widerstandes von Drähten bei Hochfrequenz zwecks Ermittlung des Einflusses der Permeabilität ebenfalls leicht in dieser Weise zu bewerkstelligen ist.

2. Aufnahme der Hysteresiskurve. Von besonderem Interesse ist es auch, bei hohen Frequenzen, wie sie in der drahtlosen Telegraphie vorkommen, die Hysteresiskurve der ferromagnetischen Substanzen zu ermitteln. Bei Benutzung von sinusförmigem Strom zur Erregung des Magnetfeldes erhält man bei ferromagnetischen Substanzen für die in einer auf die Substanz aufgebrachten Wicklung induzierte EMK im allgemeinen eine verzerrte Kurve. Fassbender[3]) hat für Heuslersche Legierungen solche Kurven mit der Braunschen Röhre aufgenommen. Doch überwiegt bei diesen Kurven die Grundschwingung in so erheblichem Maße, daß die Oberschwingungen, welche die Verzerrung der Kurve darstellen, nur sehr ungenau zu ermitteln sind. Man würde diese Oberschwingungen aber ganz absondern und für sich allein aufnehmen können, wenn man vorher die Grundschwingung mit einer Siebkette aussondert, so daß die Lissajousschen Figuren die Oberschwingungen allein enthalten.

3. Berechnung der Permeabilität. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der Ableitung der Gleichungen für die Berechnung

---

[1]) W. Jaeger und H. von Steinwehr, ZS. f. Instrkde. **42**, 78, 1922.

[2]) E. Giebe und E. Goens, ebenda **45**, 187 unten, 1925. Diese Meßmethode hatten wir auch schon längere Zeit geplant, kamen aber nicht zur Ausführung.

[3]) H. Fassbender, Arch. f. Elektrotechn. **2**, 475—489, 1914.

des Skineffektes unter Berücksichtigung der Permeabilität diese Größe als konstant angenommen wird, was aber für ferromagnetische Körper nicht zutrifft. Bei der Benutzung dieser Gleichungen erhält man daher einen nicht definierten Mittelwert der Permeabilität. Auch ist es fraglich, ob man die zweite Maxwellsche Gleichung ohne weiteres für ferromagnetische Körper anwenden darf. Hierauf sei im folgenden noch etwas näher eingegangen.

4. Grundgleichungen. Die Erscheinungen der magnetischen Hysteresis sind in den Maxwellschen Gleichungen nicht berücksichtigt und lasssen sich daher in ihrem Rahmen nicht ohne weiteres behandeln[1]). Zwar ist der Versuch gemacht worden[2]), wenigstens einen Teil der Hysteresiserscheinungen in die Maxwellschen Gleichungen mit aufzunehmen, indem bei der Aufstellung der Beziehung zwischen Feldstärke und Induktion die Vererbung berücksichtigt wird, während von der durch die Hysteresis erzeugten Wärme zunächst nicht die Rede ist. Bei diesem Verfahren wird aber etwas in die Maxwellschen Gleichungen hineingetragen, woran bei ihrer Aufstellung nicht gedacht war, und es fragt sich, ob dies nicht zu Widersprüchen mit anderen Fundamentalgesetzen führt.

Man kann nun einen anderen Weg gehen, nämlich die bestbegründeten Gesetze als Ausgangspunkt nehmen und sehen, was hei Berücksichtigung der Hysteresiserscheinungen aus den elektromagnetischen Gleichungen wird.

Im Verfolg dieses Gedankens werde für die elektromagnetische Energie im Volumelement $d\tau$ bei Zugrundelegung des Gaußschen Maßsystems gesetzt:

$$d\tau\left(\frac{\varepsilon}{8\pi}\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{M}\right), \tag{1}$$

wobei $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke und $\mathfrak{M}$ die magnetische Energie der Volumeinheit ist. Die Dielektrizitätskonstante ε werde als konstant angesehen, also dielektrische Nachwirkung und dergleichen ausgeschlossen, während $\mathfrak{M}$ von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$, dem Material und der Vorgeschichte in komplizierter, zunächst unbekannter Weise abhängen soll.

[1]) Siehe z. B. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld. Leipzig 1900.
[2]) Siehe z. B. V. Volterra, Drei Vorlesungen über neuere Fortschritte der Physik, 3. Vorlesung, Arch. f. Math. u. Phys. **22**, 171, 1914, als Monographie. Leipzig, Teubner, 1914. Volterra nimmt außerdem das Superpositionsprinzip als gültig an, das Cohn gerade bei ferromagnetischen Erscheinungen ausdrücklich verpönt.



Zweitens werde zunächst als richtig angesehen der Poyntingsche Satz, gegen den Widersprüche bis jetzt wohl nirgends aufgetreten sind. Nach ihm ist die Energieströmung aus $d\tau$ heraus in der Zeit dt:

$$dt\, d\tau \operatorname{div} \mathfrak{S}, \quad \mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]. \tag{2}$$

Drittens sei die Wärmeentwicklung in $d\tau$ in der Zeit dt:

$$dt\, d\tau\, (k \mathfrak{E}^2 + \mathfrak{W}), \tag{3}$$

wobei die elektrische Leitfähigkeit k als konstant angesehen werden soll. $\mathfrak{W}$ ist die „differentiale Hysteresiswärme" pro Zeit- und Volumeinheit, ein Begriff, mit dem bisher zwar nicht operiert worden ist, der aber ohne weiteres verständlich sein dürfte; es ist klar, daß, falls überhaupt Hysteresiswärme auftritt, bei jeder auftretenden Änderung der Magnetisierung der Substanz unabhängig von dem Sinne der Änderung Wärme entwickelt werden muß. Es muß also stets $\mathfrak{W} \geqq 0$ sein[1]). Im übrigen hängt $\mathfrak{W}$ in zunächst unbekannter Weise von der Änderung der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ und von $\mathfrak{M}$ ab.

Nach dem Energieprinzip muß die Summe von (2) und (3) und der Änderung von (1) Null sein:

$$\frac{\varepsilon}{4\pi} \mathfrak{E} \dot{\mathfrak{E}} + \dot{\mathfrak{M}} + \operatorname{div} \mathfrak{S} + k \mathfrak{E}^2 + \mathfrak{W} = 0. \tag{4}$$

Weiter werde nun die erste der Maxwellschen Gleichungen, in der $\mathfrak{M}$ nicht vorkommt, als richtig angesehen, wogegen bei Ausschluß dielektrischer Nachwirkung keine Bedenken vorhanden sein dürften. Dann ist

$$\varepsilon \dot{\mathfrak{E}} - c \operatorname{rot} \mathfrak{H} + 4\pi k \mathfrak{E} = 0. \tag{5}$$

Aus (4) und (5) folgt, wenn man berücksichtigt, daß

$$\operatorname{div} \mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} (\mathfrak{H} \operatorname{rot} \mathfrak{E} - \mathfrak{E} \operatorname{rot} \mathfrak{H})$$

ist, als zweite elektromagnetische Grundgleichung:

$$4\pi \dot{\mathfrak{M}} + c \mathfrak{H} \operatorname{rot} \mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{W} = 0. \tag{6}$$

Man kann daran denken, daß die zweite Maxwellsche Gleichung in der bei variabler Permeabilität μ üblichen Form ($\mathfrak{B}$ = Induktion):

$$\dot{\mathfrak{B}} + c \operatorname{rot} \mathfrak{E} = 0, \tag{6a}$$

---

[1]) Von der Wärmetönung, die in Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatz auch bei isothermer Zustandsänderung auftritt, falls die Suszeptibilität von der Temperatur abhängig ist, sei ganz abgesehen. Überhaupt werde der Einfluß der Temperatur hier nicht betrachtet.



und Gleichung (6) sich nicht zu widersprechen, sondern nur zu ergänzen brauchten, daß also beide gleichzeitig bestehen könnten.

Es folgt aber aus (6) und (6a) sowie aus der Bedingung, daß $\mathfrak{W} \geqq 0$ sein muß,

$$\mathfrak{H}\dot{\mathfrak{B}} \geqq 4\pi\dot{\mathfrak{M}}. \tag{7}$$

Dies ist aber allgemein nicht erfüllt; denn für $\mathfrak{H} = 0$ und positive Remanenz $\mathfrak{B}_0$ wird $\mathfrak{H}\dot{\mathfrak{B}} = 0$, während $\dot{\mathfrak{M}}$ bei wachsendem $\mathfrak{H}$ offenbar größer als Null ist, da sowohl $\mathfrak{H}$ wie $\mathfrak{B}$ wächst.

Man wird also folgern müssen, daß (6a) und (6) allgemein nicht miteinander verträglich sind, daß also entweder (6a) für ferromagnetische Körper mit Remanenz, variablem μ und

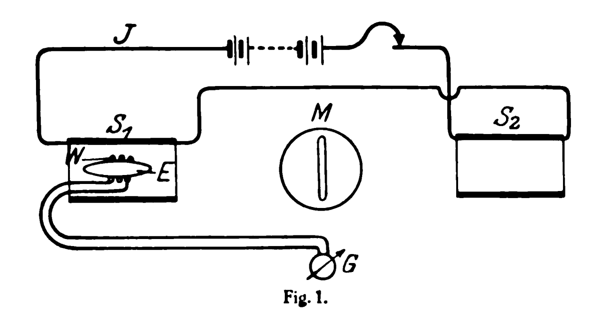


Fig. 1.

Hysteresis keine allgemeine Gültigkeit hat, oder daß die (6) zugrunde liegenden Sätze, besonders der Poyntingsche Satz, nicht allgemein anwendbar sind.

Ob (6a) bei ferromagnetischen Substanzen versagt, ist natürlich der Prüfung durch das Experiment zugänglich.

Eine solche Prüfung, zu der wir selbst leider in absehbarer Zeit nicht kommen werden, könnte z. B. in folgender Weise ausgeführt werden [1]).

Zwischen zwei Spulen S_1 und S_2 (Fig. 1), die in entgegengesetzter Richtung vom selben Strom J durchflossen sind, ist das Magnetometer M in der üblichen Weise so aufgestellt, daß es durch die magnnetische Wirkungen beider Spulen zusammen keine Ablenkung erfährt. In die Spule S_1 wird das eiserne Ellipsoid E eingeführt. Es trägt eine Wicklung W, deren Enden zum ballistischen Galvanometer G führen.

[1]) Auf diese Art der Prüfung wurde ich durch Herrn v. Laue hingewiesen, mit dem ich in der Reichsanstalt die allgemeinen, im letzten Teil der Arbeit behandelten Fragen durchsprechen konnte, und dem ich auch hier vielmals danken möchte. W. Meissner.



Besitzt das Ellipsoid bei geöffnetem Strom J anfänglich ein mit dem Magnetometer gemessenes Moment M_0, also, wenn V sein Volumen ist, die Magnetisierung M_0/V, so ist die anfängliche Induktion im Ellipsoid

$$\mathfrak{B}_0 = 4\pi M_0/V + \mathfrak{H}_0 = 4\pi M_0/V(1-g), \tag{8}$$

wenn g der für das Ellipsoid bekannte Entmagnetisierungsfaktor ist.

Steigert man nunmehr das äußere Feld durch Schließen des Stromes J von Null auf den Wert $\mathfrak{H}_{a,1}$, so wird die Induktion im Ellipsoid

$$\mathfrak{B}_1 = 4\pi M_1/V + \mathfrak{H}_1 = 4\pi M_1/V(1-g) + \mathfrak{H}_{a,1}, \tag{9}$$

wobei das nun vorhandene Moment M_1 des Ellipsoids mit dem Magnetometer gemessen werden kann.

Beim Einschalten des Stromes J wird gleichzeitig in der Windung W (Fig. 1) eine elektromotorische Kraft E erzeugt, deren Zeitintegral $\int_0^1 E\,dt$ mit dem ballistischen Galvanometer bestimmt werden kann. Dabei ist

$$E = \int \mathfrak{E}_\lambda . d\lambda = \int \operatorname{rot} \mathfrak{E}_z . df, \tag{10}$$

wenn $d\lambda$ das Längenelement der Windung und df das Flächenelement des von der Windung umschlossenen, senkrecht zur Rotationsachse z des Ellipsoids gelegenen Ellipsoidquerschnitts f ist. Nach (6a) müßte nun sein:

$$f(\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_0) = -c\int_0^1 E\,dt,$$

während man in Wirklichkeit etwa finden wird:

$$f(\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_0) = -c\int_0^1 E\,dt + c\psi. \tag{11}$$

Indem man den Versuch für verschiedene Anfangswerte des äußeren Feldes $\mathfrak{H}_a$ durchführt und auch die Endwerte $\mathfrak{H}_{a,1}$ variiert, kann man den Wert von ψ für verschiedene Gebiete der Magnetisierungskurve bestimmen und so feststellen, wo Gleichung (6a) erfüllt ist und wo sie versagt.

Für die differentiale Hysteresiswärme $\mathfrak{W}$ folgt aus (11) und (6) für den betrachteten Fall des Ellipsoids bei langsamer Magnetisierung, so daß Hautwirkungen zu vernachlässigen sind,

$$4\pi\mathfrak{W} = \mathfrak{H}\dot{\mathfrak{B}} - \frac{c}{f}\mathfrak{H}\dot{\psi} - 4\pi\mathfrak{M}, \tag{12}$$

wobei $\mathfrak{M}$ eine noch unbekannte Funktion von $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{B}$ ist.

Für die integrale Hysteresiswärme $\int \mathfrak{W}\,dt$ erhält man aus (12), da für einen vollen Zyklus $\int \dot{\mathfrak{M}}\,dt = 0$ ist,

$$4\pi \int \mathfrak{W}\,.\,dt = \int \mathfrak{H}\left(\dot{\mathfrak{B}} - \frac{c}{f}\,\dot{\psi}\right)dt, \tag{13}$$

oder wegen (11)

$$4\pi \int \mathfrak{W}\,dt = -\frac{c}{f}\int \mathfrak{H} E\,dt. \tag{13a}$$

Ist also $\int \dot{\psi}\,dt$ für einen vollen Zyklus Null, wie es möglich ist, so wird der Ausdruck (13) mit dem Warburgschen identisch.

Die Gleichung (13a) gibt unabhängig davon, ob (6a) richtig oder durch (11) zu ersetzen ist, den richtigen Wert für die integrale Hysteresiswärme aus der gemessenen induzierten elektromotorischen Kraft.

Das vorstehend angeregte Experiment ist unseres Wissens direkt nicht ausgeführt. Aber nach Angabe unseres Kollegen, Herrn Steinhaus, ist es unwahrscheinlich, daß das gedachte Experiment zu einer Abweichung von Gleichung (6a) führen wird. Gelegentlich der bei der Jochmethode an zylindrischen Stäben erforderlichen Reduzierung auf innere Feldstärke (Scherung) der Magnetisierungskurve sind häufig Vergleichungen mit den an Ellipsoiden nach der magnetometrischen Methode erhaltenen Magnetisierungskurven vorgenommen worden. Aus diesen geht hervor, daß die Unterschiede zwischen den so am gleichen Material aufgenommenen Kurven geringer sein müssen als die bei der Jochmethode erforderliche Scherung, die an sich nur gering ist.

Sollte sich weiter bewahrheiten, daß Gleichung (6a) allgemein gilt, so ist, wie schon betont, daran zu denken, daß der Poyntingsche Satz im vorliegenden Falle versagt.

Dies erscheint im Bereich der Möglichkeit, wenn man die Weisssche Theorie des Ferromagnetismus heranzieht. Nach ihr tritt in den einzelnen verschieden orientierten Elementarkristallen der ferromagnetischen Substanzen, ähnlich wie im Pyrrhotinkristall, bei bestimmten Werten der äußeren Feldstärke eine sprunghafte Änderung der Induktion zufolge plötzlichen Umklappens der durch kreisende Elektronen gebildeten Elementarmagnete auf. Ob bei diesen Vorgängen der Poyntingsche Satz noch gültig ist, kann zweifelhaft erscheinen. Auch die Berechnung des durch die Elementarmagnete hervorgerufenen Feldes nach der klassischen Theorie führt nicht zu den von der Weissschen Theorie geforderten Werten.

Sieht man dementsprechend den Poyntingschen Satz im vorliegenden Falle als ungültig an, dagegen (6a) als gültig, so ist der zweite Teil von Gleichung (2) zu streichen, und man erhält aus (1), (2), (3), (5) und (6a) für die Größe der Energieströmung aus dem Volumen $d\tau$ in der Zeit dt an Stelle des Poyntingschen Wertes den Ausdruck:

$$d\tau\, dt \operatorname{div} \mathfrak{S} = -d\tau\, dt\left(\dot{\mathfrak{M}} + \mathfrak{W} + \frac{c}{4\pi}\,\mathfrak{E} \operatorname{rot} \mathfrak{H}\right). \tag{14}$$

Dabei ist natürlich $d\tau$ als groß gegen die Dimensionen der Elementarmagnete und ihrer Abstände anzusehen.

Für $\mathfrak{W} = 0$ und $\mathfrak{M} = \frac{\mu}{8\pi}\,\mathfrak{H}^2$, d. h. für paramagnetische Stoffe, geht (14) in den Poyntingschen Ausdruck über.

Die Berechnung von $\mathfrak{W}$ und $\mathfrak{M}$ in Abhängigkeit von $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{B}$ dürfte vielleicht auf Grund der Weissschen und Bohrschen Vorstellungen möglich sein.

Jedenfalls muß man wohl sagen, daß die klassischen elektromagnetischen Grundgesetze in der einen oder anderen Hinsicht abgeändert werden müssen, damit sie den Vorgängen in ferromagnetischen Substanzen gerecht werden.

Berichtigung zu der Arbeit von J. Kudar: Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte[1].

Von **J. Kudar** in Szeged (Ungarn).

In das Manuskript der genannten Note hat sich ein ärgerlicher Fehler eingeschlichen, welcher bei der Korrektur vom Verfasser unbemerkt geblieben ist.

Die Bedingung (8), l. c. S. 892, gilt nämlich nicht nur für $|m|$, sondern auch für $|m-1|$. Also lautet (8) berichtigt:

$$|m-1|,\ |m| \leqq k \qquad \text{für das obere Vorzeichen;}$$
$$|m-1|,\ |m| \leqq k-1 \quad \text{für das untere Vorzeichen.}$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 888, 1926.

Ein Experiment über Kohärenzfähigkeit von Licht.

Von **W. Gerlach** und **A. Landé** in Tübingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1926.)

Das Plancksche Strahlungsgesetz verlangt Interferenz der Lichtquanten innerhalb eines Elementarbündels. Der vorliegende Versuch zeigt dasselbe für Lichtquanten räumlich weit getrennter Elementarbündel.

Im Hinblick auf die eindrucksvollen Versuche von Compton, welche eine völlige Einseitigkeit der emittierten Lichtquanten zu beweisen scheinen, ist es nicht unangebracht, wieder einmal experimentell zu zeigen, daß Licht, welches von einer Lichtquelle nach weit verschiedenen Richtungen ausgesandt wird, zur Interferenz gebracht werden kann. Die im folgenden beschriebenen Versuche sollen dabei der Anforderung „weit verschiedener Emissionsrichtung“ in besonders definierter Form genügen; es werden nämlich Lichtstrahlen zur Interferenz gebracht, die zu verschiedenen „elementaren Strahlenbündeln“ [v. Laue][1]) bzw. zu verschiedenen „elementaren Lichtquantenbündeln“ [Bose][2]) gehören.

Ein Elementarbündel hat folgende anschaulich definierte Größe. Wird Licht des Bereichs $\Delta\nu$ von einer Spaltfläche Δf auf einen Schirm gestrahlt und erzeugt dort ein System von Beugungsstreifen, so gehören zu einem Elementarbündel diejenigen Lichtstrahlen, welche von Δf herkommend ein Beugungsmaximum und die zugehörige dunklere Umgebung bilden, und während der Kohärenzdauer $\Delta t = 1/\Delta\nu$ auf den Schirm fallen. Mathematisch ist das Elementarbündel gegeben durch die Ungleichung

$$\frac{\Delta f}{\lambda^2}\,\Delta\Omega\cos\Theta\,.\,\Delta\nu\,.\,\Delta t \leqq 1, \tag{1}$$

wenn $\Delta\Omega$ sein räumlicher Öffnungswinkel, Θ der Winkel zwischen Strahlrichtung und Normale von Δf bedeutet. In der Lichtquantentheorie, wo

$$\nu = \frac{\varepsilon}{h}, \quad \text{also} \; \frac{\Delta\nu}{c\lambda^2} = \frac{\varepsilon^2\Delta\varepsilon}{c^3 h^3}$$

gesetzt wird, ist daher das elementare Lichtquantenbündel definiert durch

$$\Delta f\,\frac{\varepsilon^2\Delta\varepsilon}{c^2}\,\Delta\Omega\cos\Theta\,.\,\Delta t \leqq h^3. \tag{2}$$

---

[1]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **44**, 1197, 1914.

[2]) S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

Falls die Strahlung nur genügend monochromatisch ist ($\Delta\varepsilon$ genügend klein), wird das Elementarbündel außerordentlich langgestreckt, nämlich entsprechend der Kohärenzlänge bis zu 10^{-8} bis 10^{-7} Lichtsek. lang.

Vom Standpunkt der extremsten Lichtquantenlehre aus ist die Interferenz bisher gar nicht zu verstehen [1]). Aber auch das Plancksche Strahlungsgesetz in seinem Rayleigh-Jeansschen Teilgebiet kommt bereits zu einer Ablehnung der extremen Lichtquantenauffassung [2]). Jedoch schafft hier eine Milderung der Lichtquantentheorie Rat, nämlich die Forderung, daß die Lichtquanten, welche zum gleichen Elementarbündel gehören, ihre Energien nicht additiv zusammensetzen, sondern superponieren [3]), nachdem man ihnen Phasen und Polarisation zugeschrieben hat. Durch diese Zusatzannahme ist aber den Interferenzerscheinungen noch nicht genügt; denn die Teile eines Lichtstrahls können auch dann interferieren, wenn der Lichtstrahl so violett oder so schwach ist, daß er zum Wienschen Spektralbereich gehört. In letzterem Falle sind aber die meisten elementaren Lichtquantenbündel leer, und nur ausnahmsweise führt ein Bündel ein einziges Lichtquant mit sich, und Belegung mit mehreren Lichtquanten ist ganz zu vernachlässigen. Die Interferenzfähigkeit Wienschen Lichtes verlangt also Superposition von Lichtquantenbruchteilen.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sollen die Interferenzfähigkeit noch nach einer anderen Richtung hin verfolgen, nämlich zeigen, daß unter Umständen Teile räumlich verschiedener Elementarbündel interferieren. Im allgemeinen sind ja Teile verschiedener Elementarbündel inkohärent und nur unter besonderen, von der klassischen Wellenoptik vorauszusehenden Umständen ist für sie Kohärenz und somit Interferenz zu erwarten, und die Erfahrung (siehe unten) gibt der Wellenoptik vollkommen recht.

Die Beleuchtung zweier Spalte S_1 und S_2 in einem Schirme S geschehe mit Hilfe eines Vorspalts Δf, welcher auf S_1 und S_2 zwei verschiedene Beugungsmaxima entwirft, so daß also die von Δf nach S_1 gehenden Lichtstrahlen einem anderen Elementarbündel angehören als die von Δf nach S_2 gehenden Strahlen. Das Experiment zeigt nun, entsprechend der klassischen Optik, Interferenzfähigkeit der von S_1 und S_2 weiterlaufenden Strahlen, verlangt also eine Superposition selbst solcher

[1]) Über das Versagen der bisherigen Lichtquantentheorien der Interferenz vgl. z. B. Fußnote 2, S. 322 bei A. Landé, ZS. f. Phys. **35**, 317, 1926.

[2]) L. Natanson, Phys. ZS. **12**, 659, 1911.

[3]) A. Landé, ZS. f. Phys. **33**, 571, 1925.



Lichtquanten, welche zu weit getrennten Elementarbündeln $\Delta f - S_1$ und $\Delta f - S_2$ gehören.

Das Experiment wurde folgendermaßen ausgeführt[1]): Licht von einer Zeissschen 5-Amp.-Bogenlampe fällt durch zwei, etwa $^1/_2$ m voneinander entfernte Spalte auf einen Schirm, in manchen Versuchen noch durch ein Filter von Wratten und Wainright monochromatisiert. Der erste Spalt, der Vorspalt, ist etwa 1 mm breit, in Zinkblech geschnitten, der zweite ein mit Mikrometerschraube meßbar verstellbarer Präzisionsspalt bester Ausführung. In wieder $^1/_2$ m Abstand fällt das Licht auf einen Schirm, auf welchem etwa ein halbes Dutzend Newtonscher Spaltinterferenzen auf jeder Seite des Spaltbildes scharf zu sehen war. Nun wurde an Stelle dieses Schirmes ein anderer gebracht, welcher eine Öffnung hatte, vor welche ein Doppelspalt gesetzt werden konnte. Solche Doppelspalte wurden durch Ritzen in sehr dünner Aluminiumfolie ($\sim 10\,\mu$) hergestellt, sie waren je einige hundertstel Millimeter breit und hatten verschiedene Abstände von der Größenordnung Zehntelmillimeter bis wenige Millimeter.

Die beiden Doppelspalte brachte man zunächst in das direkte Spaltbild. Dann ließ sich mit einer Lupe im Abstand von einigen Dezimetern hinter dem Doppelspalt folgendes beobachten. Das von jedem einzelnen Spalte kommende Licht erzeugt ein weiteres Newtonsches Interferenzsystem, dessen Periode in normaler Weise von der Spaltbreite abhängt. Symmetrisch zu der durch die Normale auf dem Zwischenraum zwischen den beiden Spalten stehenden Ebene überlagern sich die beiden Beugungssysteme. Hier tritt nun ein neues Beugungssystem von sehr scharfen engen Interferenzen auf, dessen Periode nur von dem Abstand der beiden Öffnungsmitten der Doppelspalte abhängt. Dieses System zeigt, daß das Licht von allen Teilen des direkten Spaltbildes kohärent ist, was selbstverständlich ist, nicht nur nach der klassischen Wellenoptik, sondern auch nach der nicht allzu extrem gefaßten Lichtquantentheorie (Kohärenz innerhalb eines Elementarbündels siehe oben).

Bringt man aber den einen Spalt des Doppelspaltes in ein Beugungsbild des primären Interferenzstreifensystems, den anderen in irgend ein anderes, so bleiben die Interferenzen bestehen, ein Beweis dafür, daß alle Beugungsbilder eines Newtonschen Interferenzstreifensystems kohärent sind, ein nach der

---

[1]) Vielfache und verständnisvolle Hilfe bei der Ausführung hat Herr cand. phys. Vatter geleistet.

klassischen Theorie selbstverständliches, vom Standpunkt der Lichtquanten aber kaum zu verstehendes Resultat.

Zunächst war es auffallend, daß dieses sekundäre Interferenzstreifensystem auch auftrat, wenn die beiden Spalte in zwei Intensitäts minima des primären Streifensystems gebracht wurden. Und dieses System blieb auch bestehen, wenn statt des engen Präzisionsspaltes ein ganz weiter Spalt (oder nur ein Spaltbacken) verwendet wurde. Auch blieb das System ungeändert, wenn der Doppelspalt weit außerhalb der primären Beugungsbilder gestellt wurde. Daß das Experiment dennoch beweisend ist, ergibt sich aus folgendem. Da die Kanten des Spaltes selbst als sekundäre kohärente Lichtquellen wirken, überlagert sich über das primäre Interferenzbild eine allgemeine schwache Lichtintensität, so daß die Intensitätsminima nicht vollständig dunkel sind. Diese überlagerte all

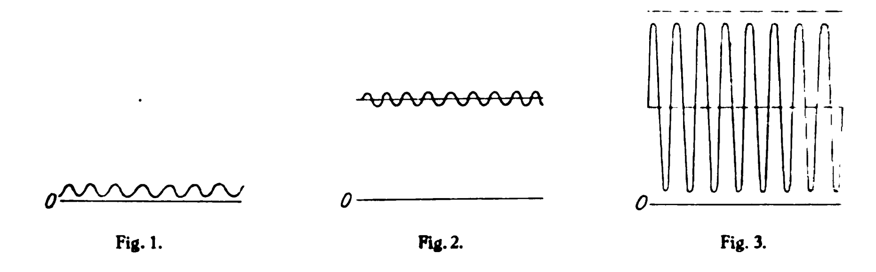


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

gemeine Lichtstrahlung kommt von den Spaltbacken selbst und ist daher in allen ihren Punkten kohärent, nur durch die Phase verschieden. Sie liefert das sekundäre Beugungsbild, wenn der Doppelspalt in zwei Minimis steht (Fig. 1). Bringt man den Spalt in ein Maximum, den andern in ein Minimum des primären Beugungsbildes, so sollte man wieder dasselbe Interferenzsystem nur auf dem von dem Maximum herrührenden helleren Untergrund erwarten (Fig. 2). Statt dessen sieht man aber gleichmäßige Helligkeit, weil auf der großen allgemeinen Helligkeit das feine Streifensystem nicht mehr wahrgenommen wird (Fig. 2, ausgezogene Linien). Liegen aber beide Spalte in — beliebig verschiedenen — primären Beugungsmaximis, so treten wieder scharfe schwarze Interferenzen auf, obwohl die Gesamthelligkeit durch die Wirkung der beiden Maxima nochmals gesteigert ist (Fig. 3). Diese Interferenzen können also nicht die von der allgemeinen Beleuchtung des Doppelspalts herrührenden Beugungsbilder der Fig. 1 sein, sondern nur Streifen, die durch Interferenz der von verschiedenen primären Beugungsbildern ausgehenden Strahlung zustande kommen.

Dieses Ergebnis ist nach dem bekannten Schrödingerschen Versuch[1] zu erwarten, doch scheinen uns die Versuchsbedingungen bei unserem Experiment noch schärfer definiert zu sein. Das Experiment ist gleichzeitig ein experimenteller Beweis für die Thomas Youngsche Ableitung der geradlinigen Ausbreitung des Lichtes, die gegenüber dem Abbeschen Versuch den Vorteil hat, daß der Einfluß aller an den Rändern von Schirmen auftretenden Beugungseffekte eliminiert worden ist.

Tübingen, Physikal. Institut, Januar 1926.

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **61**, 69, 1920.

Eine neue Formulierung der Quantengesetze für periodische und nicht periodische Vorgänge.

Von **Max Born** in Göttingen und **Norbert Wiener** in Cambridge, Mass.

(Eingegangen am 5. Januar 1926.)

Die Matrizenanalysis versagt in Fällen aperiodischer Bewegungen. Daher wird hier eine neue Darstellung der Quantengesetze gegeben, die auf der Anwendung des allgemeinen Begriffs eines linearen Operators beruht. Es wird gezeigt, daß diese Methode, angewandt auf den Fall des harmonischen Oszillators, das bekannte Ergebnis Heisenbergs liefert, zugleich aber auch für den singulären Fall der geradlinig-gleichförmigen Bewegung anwendbar ist.

Die Darstellung der Quantengesetze durch Matrizen[1]) stößt auf Schwierigkeiten bei nicht periodischen Vorgängen. Bei dem extremen Fall der geradlinig-gleichförmigen Bewegung z. B. wird die Koordinatenmatrix q, da keinerlei Perioden vorhanden sind, kein Element außerhalb der Diagonale $m = n$ haben müssen, was bei kontinuierlichen m, n im eigentlichen Sinne unmöglich ist. Man wird daher den Formalismus der Quantenregeln so zu erweitern suchen, daß er jene singulären Fälle mit umfaßt. Wir wollen im folgenden zeigen, wie das möglich ist, und unsere Ansätze an einigen einfachen Beispielen erläutern.

§ 1. Operator-Rechnung. Schon bei der Behandlung der Störungstheorie hat es sich als vorteilhaft gezeigt, besonders zur Beherrschung von singulären Fällen (Entartungen), die Matrix q als „Operation", nämlich als lineare Transformation einer Variablenreihe $x_1, x_2, \ldots$ aufzufassen:

$$y_m = \sum_n q_{mn} x_n. \tag{1}$$

Dann erscheint die Matrizen-Multiplikation unmittelbar verständlich als Aufeinanderfolge zweier solcher Operationen.

An Stelle der Transformation einer Reihe von Variablen $x_1, x_2, \ldots$, deren physikalische Bedeutung nicht klar ist, kann man die Transformation von Funktionen der Zeit $x(t)$ setzen, die sich leichter physikalisch interpretieren lassen. Man setze die Reihe

$$x(t) = \sum_n x_n e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} \tag{2}$$

---

1) Siehe W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925; M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925; M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.



an; dann bestimmen sich umgekehrt die x_n aus $x(t)$ durch Mittelbildung:

$$x_n = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} x(s) e^{-\frac{2\pi i}{h} W_n s} ds. \tag{3}$$

Aus den Größen y_n bilde man entsprechend die Funktion

$$y(t) = \sum_m y_m e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t}.$$

Setzt man hier den Ausdruck (1) ein und benutzt dann (3), so erhält man

$$y(t) = \sum_{mn} q_{mn} \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} x(s) e^{-\frac{2\pi i}{h} W_n s} ds\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t},$$

oder umgeordnet:

$$y(t) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} q(t, s) x(s) ds, \tag{4}$$

wo

$$q(t, s) = \sum_{mn} q_{mn} e^{\frac{2\pi i}{h} (W_m t - W_n s)}. \tag{5}$$

Der „Operator"

$$q = \left(\lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} ds\, q(t, s) \ldots \right) \tag{6}$$

verwandelt also die Funktion $x(t)$ in die Funktion $y(t)$; wir schreiben kurz

$$y(t) = q\, x(t).$$

Allerdings wird die Darstellung von $q(t, s)$ durch die Reihe (5) im allgemeinen nicht konvergieren (z. B. nicht im Falle des linearen harmonischen Oszillators, wo die Terme $q_{m,\, m \pm 1}$ wie $\sqrt{m}$ wachsen).

Daher sehen wir im folgenden ganz ab von der expliziten Darstellung von $q(t, s)$ durch eine trigonometrische Reihe. Wir lassen also irgendwelche Funktionen $q(t, s)$ als Erzeugende des Operators q zu. Ja, wir wollen noch weiter gehen und uns überhaupt nicht an die Darstellung des Operators durch einen Integral-Mittelwert wie (6) binden, da auch diese Formel versagen kann. Vielmehr definieren wir ganz allgemein:

Ein Operator q ist ein Gesetz, durch das aus einer Funktion $f(t)$ eine andere $g(t)$ erzeugt wird. Der Operator q ist „linear", wenn

$$q(x(t) + y(t)) = q\, x(t) + q\, y(t). \tag{7}$$

Hiernach ist z. B. auch die Multiplikation von $x(t)$ mit einer Funktion $f(t)$ ein linearer Operator; wir schreiben diesen $q = (f(t))$ oder, wenn kein Mißverständnis zu befürchten ist, einfach $q = f(t)$. Dieser Operator erzeugt also aus einer Funktion $x(t)$ die Funktion $y(t) = f(t)\,x(t)$. Die Aufeinanderfolge zweier Operationen schreiben wir als Operatorprodukt. So bedeutet der Operator $p\,q$ die sukzessive Anwendung der Operationen q und p auf $x(t)$. Das heißt, $p(q\,x(t)) = p\,q\,x(t)$. Diese Multiplikation ist natürlich im allgemeinen nicht kommutativ.

Der Einheitsoperator 1 läßt eine Funktion $x(t)$ ungeändert.

Jedem Operator läßt sich eine „Matrix" zuordnen. Um die Bedeutung der hierzu nötigen Definition der Matrix im verallgemeinerten Sinne einzusehen, knüpfen wir wieder an die Darstellung eines Operators q mit Hilfe einer erzeugenden Funktion nach Formel (6) an. Wendet man diesen Operator auf die Funktion $x(t) = e^{\frac{2\pi i}{h} W_k t}$ an, so erhält man nach (4)

$$y_k(t) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} \sum_{m,n} q_{m,n}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m t - W_n s + W_k s)}\, ds$$

$$= \sum_m q_{m\,k}\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t}.$$

Also ist wegen $h\nu(n\,m) = W_n - W_m$

$$q_k(t) = e^{-\frac{2\pi i}{h} W_k t}\, y_k(t) = \sum_m q_{m\,k}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_k)t}$$

$$= \sum_m q_{m\,k}\, e^{2\pi i \nu(m\,k)t} \tag{8}$$

die Summe der Elemente einer Spalte der Koordinatenmatrix. Diese Funktion wird (auch wenn die Matrix $(q_{m\,n})$ hermitisch ist) komplex sein. Gleichwohl wird man $q_k(t)$ in gewissem Sinne als „die zum $k$ten Quantenzustand gehörige Bewegung" auffassen können; es gehören dann eben zu jedem Zustand zwei reelle „Bewegungen", die hier als komplexe Größe zusammengefaßt erscheinen.

Durch harmonische Analyse von $q_k(t)$ erhält man die Elemente der Matrix $(q_{m\,n})$ selbst:

$$q_{n\,k} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} q_k(t)\, e^{-2\pi i \nu(n\,k)t}\, dt. \tag{9}$$

Indem wir diese Regeln verallgemeinern, definieren wir:

Die Operation $e^{-\frac{2\pi i}{h}Wt} q$, angewandt auf die Funktion $e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}$, erzeugt die Funktion

$$q(t, W) = e^{-\frac{2\pi i}{h}Wt} q \, e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}; \tag{10}$$

diese nennen wir die zum Energiewert W gehörige Spaltensumme der „Matrix", die dem Operator q entspricht. Durch harmonische Analyse von $q(t, W)$ erhält man die „Elemente" der Matrix:

$$\begin{aligned} q(V, W) &= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} q(t, W) \, e^{-\frac{2\pi i}{h}(V - W)t} dt \\ &= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} e^{-\frac{2\pi i}{h}Vt} q \, e^{\frac{2\pi i}{h}Wt} dt. \end{aligned} \tag{11}$$

Die Funktion $q(t, W)$ kann in Fällen existieren, wo die Matrix $q(V, W)$ im eigentlichen Sinne nicht existiert; in diesen Fällen läßt eben $q(t, W)$ keine harmonische Analyse im eigentlichen Sinne zu. Dann kann man aber mit den Methoden der verallgemeinerten harmonischen Analyse doch die elementaren harmonischen Bestandteile herausholen.

Man kann im selben Sinne wie oben sagen, daß $q(t, W)$ die „Bewegung mit der Energie W" darstellt.

Zu den linearen Operatoren gehören auch die Differentiation und Integration:

$$D = \frac{d}{dt}, \qquad I = \int dt.$$

Wir werden hier vor allem mit dem Operator D zu tun haben. Diesen können wir mit irgend einem Operator q zu den Produkten Dq und qD zusammensetzen. Um die Bedeutung dieser Operatoren in der Matrizensprache zu erkennen, nehmen wir für q den durch (5), (6) definierten Operator. Dann geht offenbar $x(t)$ durch Dq über in

$$\begin{aligned} y(t) = D q x(t) &= \frac{d}{dt} \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} q(t, s) \, x(s) \, ds \\ &= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} \frac{\partial q(t, s)}{\partial t} x(s) \, ds. \end{aligned}$$

Dq ist also wieder ein Operator der speziellen Form (6) mit der erzeugenden Funktion

$$\frac{\partial q(t, s)}{\partial t} = \frac{2\pi i}{h} \sum_{mn} q_{mn} W_m \, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m t - W_n s)},$$

also mit der Matrix

$$\left(\frac{2\pi i}{h} W_m q_{mn}\right) = \frac{2\pi i}{h} W q,$$

wo W die Diagonalmatrix $(W_n \delta_{mn})$ bedeutet. Durch qD geht $x(t)$ über in

$$z(t) = qDx(t) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} q(t, s)\, x'(s)\, ds,$$

wo $x'(t)$ die Ableitung von $x(t)$ bedeutet. Durch eine partielle Integration geht daraus unter der Annahme, daß die ins Unendliche rückenden Grenzen keinen Beitrag liefern, der Ausdruck hervor:

$$z(t) = qDx(t) = -\lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} \frac{\partial q(t, s)}{\partial s} x(s)\, ds.$$

qD ist also ebenfalls ein Operator der Form (6) mit der erzeugenden Funktion

$$-\frac{\partial q(t, s)}{\partial s} = \frac{2\pi i}{h} \sum_{mn} q_{mn} e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m t - W_n s)},$$

also mit der Matrix

$$\left(\frac{2\pi i}{h} W_n q_{mn}\right) = \frac{2\pi i}{h} q W.$$

Hieraus geht hervor, daß der Operator D zu der Matrix $\frac{2\pi i}{h} W$ gehört, und daraus folgt weiter, daß der Operator $Dq - qD$ der Matrix

$$\dot{q} = \frac{2\pi i}{h}(Wq - qW)$$

mit den Elementen

$$\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_n) q_{mn} = 2\pi i \nu(m, n) q_{mn};$$

zugeordnet ist; wir werden daher definieren:

Unter der zeitlichen Ableitung $\dot{q}$ eines Operators q verstehen wir den Operator

$$\dot{q} = Dq - qD. \tag{12}$$

Man kann mit dem Operator D rechnen, wie mit jedem anderen, z. B. kann man Potenzen D^2, D^3, ... und daraus Polynome $f(D)$ bilden. Durch Grenzprozesse kann man von hier zu beliebigen Funktionen $f(D)$ aufsteigen, z. B. $\sqrt{D}$, allgemeiner D^n mit beliebigem Exponenten n. Wegen der exakten Begründung dieses Kalküls sei auf spezielle Abhandlungen ver-

wiesen[1]). Hier wird nur von einer Tatsache Gebrauch gemacht: Die Anwendung des Operators D^n auf die Funktion $e^{i\omega t}$ liefert offenbar bei ganzzahligem n $(i\omega)^n e^{i\omega t}$; diese Relation

$$D^n e^{i\omega t} = (i\omega)^n e^{i\omega t}$$

bleibt auch bei beliebigem n richtig; daher gilt für irgend eine Funktion $\varphi(D)$, angewandt auf $e^{i\omega t}$:

$$\varphi(D)\, e^{i\omega t} = \varphi(i\omega)\, e^{i\omega t}. \tag{13}$$

Für die $n$te Ableitung des Produkts zweier Funktionen gilt:

$$D^n \big(u(t)\, v(t)\big) = \sum_{p=0}^{n} \frac{n!}{p!\,(n-p)!}\, u^{(p)}(t)\, v^{(n-p)}(t),$$

wo $v^{(p)}(t) = D^p v(t)$ die $p$te Ableitung bedeutet. Wir führen nun den Operator

$$F(D) = \sum_{n=0,1,2,\ldots} a_n D^n$$

ein, mit endlich vielen (oder auch unendlich vielen) Gliedern; dann ist

$$F^{(p)}(D) = \sum_{n=p,\,p+1,\,\ldots} a_n \frac{n!}{(n-p)!}\, D^{n-p}. \tag{14}$$

Wendet man nun $F(D)$ auf das Produkt $u(t)\, v(t)$ an, so erhält man

$$F(D)\big(u(t)\, v(t)\big) = \sum_{n=0,\,1,\,\ldots} \sum_{p=0}^{n} a_n \frac{n!}{p!\,(n-p)!}\, u^{(p)}(t)\, v^{(n-p)}(t)$$

$$= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!}\, u^{(p)}(t) \sum_{n=p,\,p+1,\,\ldots} a_n \frac{n!}{(n-p)!}\, D^{n-p} v(t),$$

also wegen (14)

$$F(D)\big(u(t)\, v(t)\big) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!}\, u^{(p)}(t)\, F^{(p)}(D)\, v(t).$$

Hier kann man beiderseits $v(t)$ fortlassen und erhält die Operatorgleichung:

$$F(D)\, u(t) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!}\, u^{(p)}(t)\, F^{(p)}(D). \tag{15}$$

Diese Leibnizsche Formel erlaubt, Differentialoperationen und Multiplikationen zu vertauschen.

---

[1]) S. Pincherle, Funktionaloperationen und Gleichungen. Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, II A, S. 11. N. Wiener, The Operational Calculus, Math. Ann. (Im Erscheinen.)

Wir wollen nun die beiden Operatoren

$$q_1 = u(t)\,F(D), \qquad q_2 = F(D)\,u(-t) \tag{16}$$

ins Auge fassen und ihre Matrizen berechnen, wobei wir der Einfachheit halber über die Funktion $u(t)$ die Annahme machen, daß sie für $t = \pm\infty$ mit sämtlichen Ableitungen verschwindet. Wir führen den Fourier-Koeffizienten von $u(t)$ ein:

$$U(\alpha) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} e^{i\alpha t} u(t)\,dt.$$

Nach (11) ist:

$$q_1(V, W) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} e^{-\frac{2\pi i}{h} V t} u(t)\,F(D)\,e^{\frac{2\pi i}{h} W t}\,dt$$

$$= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} F\left(\frac{2\pi i}{h} W\right) e^{\frac{2\pi i}{h}(W-V)t} u(t)\,dt,$$

also

$$q_1(V, W) = F\left(\frac{2\pi i}{h} W\right) . \, U\left(\frac{2\pi}{h}(W - V)\right). \tag{17}$$

Ferner ist

$$q_2(V, W) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} e^{-\frac{2\pi i}{h} V t} F(D)\,u(-t)\,e^{\frac{2\pi i}{h} W t}\,dt.$$

Hier wenden wir die Leibnizsche Formel (15) an:

$$q_2(V, W) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} e^{\frac{2\pi i}{h}(W-V)t} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} u^{(p)}(-t)\,F^{(p)}\left(\frac{2\pi i}{h} W\right) dt.$$

Die hier auftretenden Integrale der Form

$$\int_{-T}^{T} u^{(p)}(t)\,e^{-\beta t}\,dt, \qquad \beta = \frac{2\pi i}{h}(V - W)$$

verwandeln wir durch Produktintegration in

$$\psi(T) + \beta^p \int_{-T}^{T} e^{-\beta t} u(t)\,dt,$$

wo $\psi(T)$ wegen unserer Annahme über das Verhalten von $u(t)$ im Unendlichen keinen Beitrag zu unserem Limes liefert. Auf Grund dieser Hilfsformel wird also

$$q_2(V, W) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} e^{\frac{2\pi i}{h}(W-V)t} u(-t)\, dt$$
$$\cdot \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} F^{(p)}\left(\frac{2\pi i}{h} W\right)\left(\frac{2\pi i}{h}(V-W)\right)^p.$$

Die hier auftretende Summe ist

$$F\left(\frac{2\pi i}{h} V\right),$$

ferner ist

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} e^{\frac{2\pi i}{h}(W-V)t} u(-t)\, dt = U\left(\frac{2\pi}{h}(V-W)\right),$$

also wird:

$$q_2(V, W) = F\left(\frac{2\pi i}{h} V\right) . U\left(\frac{2\pi}{h}(V-W)\right) \cdot \tag{18}$$

Der Vergleich von (16) und (17) zeigt, daß q_2 die „transponierte“ Matrix von q_1 ist:

$$q_1(W, V) = q_2(V, W), \quad \tilde{q}_1 = q_2. \tag{19}$$

Die Bedingung, daß eine Matrix q_1 „hermitisch“ ist, lautet:

$$\tilde{q}_1 = q_1^*, \tag{20}$$

wo der Stern den Übergang zur konjugiert-komplexen Größe bedeutet; sie lautet also für den Operator q_1 (16):

$$u(t) F(D) = F^*(D) u^*(-t). \tag{21}$$

Allgemeiner hat man für den Operator

$$q = \sum_n u_n(t) F_n(D) \tag{22}$$

die Bedingung des hermitischen Charakters:

$$\sum_n u_n(t) F_n(D) = \sum_n F_n^*(D) u_n^*(-t). \tag{23}$$

Wir nennen eine Menge von Funktionen geschlossen bezüglich der Operatoren $q_1, q_2, \ldots q_f$ unter folgenden Bedingungen:

Wenn $\varphi(t)$ zu der Menge gehört, soll auch $q_k \varphi(t)$ dazu gehören; wenn $\varphi_1(t)$ und $\varphi_2(t)$ zu der Menge gehören, soll auch $c_1 \varphi_1(t) + c_2 \varphi_2(t)$ dazu gehören.

Alle Regeln der Matrizenanalysis, z. B. die Definition der Ableitung einer Matrizen- bzw. Operatorenfunktion $f(q)$, bleiben für Operatoren ohne weiteres gültig; wir brauchen darauf nicht weiter einzugehen.

§ 2. Quantenmechanik. Wir stellen eine Koordinate — statt durch eine Matrix — durch einen linearen Operator q dar. Dadurch haben wir den Vorteil, Fälle behandeln zu können, wo die Matrizendarstellung im eigentlichen Sinne (auch als „kontinuierliche" Matrizen) versagt. Der Sinn der Aussage, daß ein Atom durch eine Anzahl „Operatoren" repräsentiert wird, ist wohl darin zu suchen, daß das Atom ein Mechanismus ist, der auffallende Schwingungen umformt nach einem ihm eigentümlichen Gesetz, zusammengefaßt in der Angabe seiner Koordinatenoperatoren.

Zu jeder Koordinate q gehört ein konjugierter Impuls p, ebenfalls ein Operator. Es gilt das Vertauschungsgesetz (Quantenbedingung):

$$p q - q p = \frac{h}{2 \pi i}. \tag{24}$$

Hat man zwei Paare konjugierter Operatoren q_1, p_1 und q_2, p_2, so ist q_1 mit q_2 und p_2, ebenso p_1 mit q_2 und p_2 vertauschbar.

Wir fordern von allen Operatoren q, p:

1. daß sie hermitisch sind,

2. daß die zugehörigen Funktionen eine geschlossene Menge bilden.

Ferner postulieren wir, daß die Gesetze der Mechanik für die Operatoren q, p gültig bleiben; es sollen die kanonischen Gleichungen

$$\dot{q} = \frac{\partial H(p q)}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H(p q)}{\partial q} \tag{25}$$

für jedes Paar q, p gelten.

Hieraus folgt ohne weiteres der Energiesatz und die Frequenzbedingung, wobei nur statt der Matrizenformel $\dot{q} = \frac{2 \pi i}{h}(W q - q W)$ die Operatorformel (12) $\dot{q} = D q - q D$ zu gebrauchen ist. Das Ergebnis ist, daß der Operator H mit dem Operator $\frac{h}{2 \pi i} D$ idenstisch ist (bis auf eine willkürliche additive Konstante); zu H gehört also die Matrix

$$H(V, W) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2 T} \int_{-T}^{T} e^{-\frac{2 \pi i}{h} V t} \frac{h}{2 \pi i} D e^{\frac{2 \pi i}{h} W t} d t$$

$$= W \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2 T} \int_{-T}^{T} e^{\frac{2 \pi i}{h}(W - V) t} d t$$

$$= \begin{cases} 0 \text{ für } V \neq W, \\ W \text{ für } V = W. \end{cases}$$

Weiter gelten die Sätze über kanonische Transformationen, die Hamilton-Jacobische Gleichung, die Störungstheorie genau wie bei Matrizen. Man kann dabei die Fälle, wo die Hamiltonsche Funktion die Zeit explizit enthält, ohne weiteres mitbehandeln, indem man in $H(t, p_1, q_1, \ldots, p_f, q_f)$ die Zeit $t = q_0$ als Koordinate und einen zugehörigen Impuls p_0 einführt und dann mit der neuen Hamiltonschen Funktion

$$H^* = H(q_0, p_1, q_1, \ldots, p_f, q_f) + p_0 \tag{26}$$

operiert.

Wir wollen aber auf diese Dinge nicht näher eingehen, sondern die Handlichkeit unserer Methode an zwei Beispielen erproben. Dazu wählen wir zwei extreme Fälle: zuerst den Fall des harmonischen Oszillators, um zu zeigen, wie unser Formalismus hier zwangsläufig zur Matrizendarstellung und zu den bekannten Ergebnissen Heisenbergs führt; zweitens den Fall der geradlinig-gleichförmigen Bewegung, der durch Matrizen nicht direkt faßbar ist.

§ 3. Der harmonische Oszillator. Die Differentialgleichung

$$\ddot{q} + \omega_0^2 q = 0 \tag{27}$$

hat die Lösung

$$q = e^{i\omega_0 t}\varphi_1(D) + e^{-i\omega_0 t}\varphi_2(D), \tag{28}$$

wie aus der Relation

$$\dot{q} = Dq - qD = i\omega_0\left\{e^{i\omega_0 t}\varphi_1(D) - e^{-i\omega_0 t}\varphi_2(D)\right\}$$

hervorgeht.

Der transponierte Operator von q ist nach (16):

$$\tilde{q} = \varphi_1(D)e^{-i\omega_0 t} + \varphi_2(D)e^{i\omega_0 t} \tag{29}$$

und liefert nach der Formel von Leibniz (14):

$$\begin{aligned}\tilde{q} &= e^{-i\omega_0 t}\sum_{p=0}^{\infty}\frac{1}{p!}(-i\omega_0)^p\varphi_1^{(p)}(D) + e^{i\omega_0 t}\sum_{p=0}^{\infty}\frac{1}{p!}(i\omega_0)^p\varphi_2^{(p)}(D)\\ &= e^{-i\omega_0 t}\varphi_1(D - i\omega_0) + e^{i\omega_0 t}\varphi_2(D + i\omega_0).\end{aligned}$$

Die Bedingung (23), daß q hermitisch ist, liefert also

$$\varphi_2^*(D + i\omega_0) = \varphi_1(D). \tag{30}$$

Die Quantenbedingung (24) gibt in ähnlicher Weise mit $p = \mu\dot{q}$:

$$\begin{aligned}\frac{h}{2\pi i\mu} &= 2i\omega_0\left\{e^{i\omega_0 t}\varphi_1(D)e^{-i\omega_0 t}\varphi_2(D) - e^{-i\omega_0 t}\varphi_2(D)e^{i\omega_0 t}\varphi_1(D)\right\}\\ &= 2i\omega_0\left\{\sum_{p=0}^{\infty}\frac{1}{p!}(-i\omega_0)^p\varphi_1^{(p)}(D)\varphi_2(D) - \sum_{p=0}^{\infty}\frac{1}{p!}(i\omega_0)^p\varphi_2^{(p)}(D)\varphi_1(D)\right\}\\ &= 2i\omega_0\big(\varphi_1(D - i\omega_0)\varphi_2(D) - \varphi_2(D + i\omega_0)\varphi_1(D)\big).\end{aligned}$$

Unter Benutzung von (30) folgt daraus

$$\frac{h}{4\pi\mu\omega_0} = |\varphi_1(D)|^2 - |\varphi_1(D - i\omega_0)|^2. \tag{31}$$

Dies ist eine Differenzengleichung für den Operator $\varphi_1(D)$. Wir verwandeln sie in eine gewöhnliche Gleichung für φ_1, indem wir sie auf die Funktion $e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}$ anwenden. Das gibt nach (13):

$$\frac{h}{4\pi\mu\omega_0} = \left|\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h}W\right)\right|^2 - \left|\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h}W - i\omega_0\right)\right|^2. \tag{32}$$

Dazu tritt nach (30):

$$\left|\varphi_2\left(\frac{2\pi i}{h}W + i\omega_0\right)\right|^2 = \left|\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h}W\right)\right|^2. \tag{33}$$

Die Differenzengleichung (32) kann nicht für alle Werte von W erfüllt werden, da dies auf negative Werte von $|\varphi_1|^2$ führen würde. Wir haben also eine Menge von W-Werten auszusuchen; da es auf den Absolutwert von W gar nicht ankommt, so setzen wir den ersten Wert W, für den $\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h}W\right)$ von Null verschieden ist, gleich Null. Dann zeigen die Gleichungen, daß die in Betracht kommenden W-Werte die folgenden sind:

$$W_k = h\frac{\omega_0}{2\pi}k \begin{cases} k = 0, 1, 2, \ldots \text{ für } \varphi_1; \\ k = 1, 2, \ldots\ldots \quad ,, \quad \varphi_2; \end{cases} \tag{34}$$

man hat am Schlusse zu zeigen, daß die Funktionen, die nur die zugehörigen Frequenzen $\nu(mn) = \frac{1}{h}(W_m - W_n) = \frac{\omega_0}{2\pi}(m - n)$ enthalten, eine geschlossene Menge bilden.

Man erhält

$$\left|\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h}W_k\right)\right|^2 = \left|\varphi_2\left(\frac{2\pi i}{h}W_{k+1}\right)\right|^2 = \frac{h}{4\pi\mu\omega_0}(k+1). \tag{35}$$

Die Theorie bestimmt also nur die Beträge, nicht die Phasen der Funktionen φ_1, φ_2; wir setzen:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= C\sqrt{k+1}\; e^{i\delta_{k+1}}, \\ \varphi_2 &= C\sqrt{k}\; e^{i\delta_k}, \end{aligned} \qquad C = \sqrt{\frac{h}{4\pi\mu\omega_0}}. \tag{36}$$

Der Operator $\varphi(D)$ ist unstetig, er entspricht einer wirklichen Matrix; wir bilden ihre Spaltensumme nach (10):

$$\begin{aligned} q(W_k, t) &= e^{-\frac{2\pi i}{h}W_k t}\left[e^{i\omega_0 t}\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h}W_k\right) \right. \\ &\quad \left. + e^{-i\omega_0 t}\varphi_2\left(\frac{2\pi i}{h}W_k\right)\right] e^{\frac{2\pi i}{h}W_k t} \\ &= C\sqrt{k+1}\, e^{i(\omega_0 t + \delta_{k+1})} + C\sqrt{k}\, e^{-i(\omega_0 t + \delta_k)}. \end{aligned} \tag{37}$$

Die Matrix erhält man nach (11) durch den Mittelwert:

$$q_{kl} = q(W_l, W_k) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} q(W_k, t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(W_l - W_k)t}\, dt;$$

setzt man den Wert für $q(W_k, t)$ ein, so erhält man nicht verschwindende Glieder nur für

$$\pm \omega_0 = \frac{2\pi}{h}(W_l - W_k), \quad \text{also} \quad W_l = W_k \pm \frac{h}{2\pi}\omega_0 = \frac{h\omega_0}{2\pi}(k \pm 1),$$
$$l = k \pm 1,$$

und man findet

$$q_{kl} = C\sqrt{k+1}\,\delta_{k+1,l} + C\sqrt{k}\,\delta_{k-1,l}. \tag{38}$$

Damit ist Heisenbergs Ergebnis wiedergefunden und zugleich gezeigt, daß unser Kalkül hier die unstetige Matrix von selbst als einzige Lösung liefert; denn da die Anwendung des Operators q auf $e^{i\omega t}$ nur positive Frequenzen und keine neuen Frequenzen als $\frac{1}{2\pi}(\omega \pm \omega_0)$ liefert, ist die Menge der Funktionen $e^{in\omega_0}$ geschlossen.

Für die Energiefunktion

$$H = \frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{\mu\omega_0^2}{2}q^2$$

findet man in bekannter Weise eine Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen

$$H_{kk} = \frac{h\omega_0}{2\pi}\left(k + \frac{1}{2}\right), \quad (k = 0, 1, 2, \ldots) \tag{39}$$

in Übereinstimmung mit den Termwerten (34).

§ 4. Die eindimensionale Trägheitsbewegung. Die Bewegungsgleichung

$$\ddot{q} = 0 \tag{40}$$

hat die Lösung

$$q = t\varphi_1(D) + \varphi_2(D); \tag{41}$$

denn die Ableitung hiervon ist

$$\dot{q} = Dq - qD = \varphi_1(D). \tag{42}$$

und die Ableitung hiervon verschwindet.

Die Transponierte ist nach (23):

$$\tilde{q} = \varphi_1(D)t + \varphi_2(D),$$

und man hat mit Hilfe der Leibnizschen Formel (15):

$$\tilde{q} = t\varphi_1(D) + \varphi_1'(D) + \varphi_2(D). \tag{43}$$

Die hermitische Bedingung (23) gibt also:

$$\left.\begin{aligned}\varphi_1(D) &= \varphi_1^*(D),\\ \varphi_2(D) &= [\varphi_1'(D) + \varphi_2(D)]^*.\end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Die Quantenbedingung (24) lautet hier

$$\frac{h}{2\pi i\mu} = \varphi_1(D)[t\varphi_1(D) + \varphi_2(D)] - [t\varphi_1(D) + \varphi_2(D)]\varphi_1(D)$$

und liefert auf Grund von (15):

$$\frac{h}{2\pi i\mu} = \varphi_1'(D)\varphi_1(D). \tag{45}$$

Wenden wir diesen Operator auf $e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}$ an, so erhalten wir:

$$\frac{h}{2\pi i\mu} = \varphi_1(u)\varphi_1'(u), \quad u = \frac{2\pi i}{h}W.$$

Dies ist eine Differentialgleichung für u, deren Lösung lautet:

$$\varphi_1(u) = \sqrt{\frac{hu}{\pi i\mu}}. \tag{46}$$

Damit ist der Operator $\varphi_1(D)$ bestimmt. $\varphi_2(D)$ findet man aus (44) durch Anwendung auf e^{ut}; aus

$$\varphi_2(u) = \varphi_1^{*\prime}(u) + \varphi_2^*(u)$$

folgt, daß der Imaginärteil von $\varphi_2(u)$ gleich $-\frac{1}{2}\varphi_1'(u)$ ist; folglich wird

$$\varphi_2(u) = \psi(u) - \tfrac{1}{2}\varphi_1'(u),$$

wo $\psi(u)$ reell ist. Setzen wir hier den Wert von φ_1 aus (46) ein, so kommt:

$$\varphi_2(u) = \psi(u) - \frac{1}{4}\sqrt{\frac{h}{\pi i\mu u}}. \tag{47}$$

Demnach wird

$$q = t\sqrt{\frac{hD}{\pi i\mu}} - \frac{1}{4}\sqrt{\frac{h}{\pi i\mu D}} + \psi(D). \tag{48}$$

Wir bilden die Spaltensumme nach (10):

$$q(t, W) = e^{-\frac{2\pi i}{h}Wt}\left(t\sqrt{\frac{hD}{\pi i\mu}} - \frac{1}{4}\sqrt{\frac{h}{\pi i\mu D}} + \psi(D)\right)e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}$$

und das wird nach (13):

$$q(t, W) = t\sqrt{\frac{2W}{\mu}} + i\frac{h}{4\pi\sqrt{\mu W}} + \psi\left(\frac{2\pi i W}{h}\right). \tag{49}$$

Ist W groß, so ist $\frac{h}{4\pi\sqrt{\mu W}}$ klein; wir haben also mit wachsender Annäherung die Formel

$$q(t, W) = t\sqrt{\frac{2W}{\mu}} + \psi\left(\frac{2\pi i W}{h}\right).$$

Diese stimmt aber vollständig mit der klassischen Formel für die Trägheitsbewegung überein; denn man hat

$$p(t, W) = \mu\sqrt{\frac{2W}{\mu}}, \qquad W = \frac{p^2}{2\mu}. \tag{50}$$

Jedenfalls stellt der reelle Teil der Spaltensumme wirklich die Bewegung dar.

Die Matrix aber ist entartet, wie man unmittelbar mit Hilfe der Definition (11) erkennt. Die Bewegung enthält eben überhaupt keine periodischen Bestandteile. Gleichwohl ist sie unserer Methode ebenso zugänglich wie die periodischen Bewegungen.

Unsere Darstellung nähert sich der klassischen Theorie so weit, als es mit den Grundlagen der Quantentheorie vereinbar zu sein scheint.

Der Potentialverlauf in der Umgebung eines dünnen Drahtes.

(Zugleich Bemerkung zu einer Arbeit von Herrn A. Güntherschulze.)

Von **H. Busch** in Jena.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1926.)

Man begegnet vielfach der irrigen Ansicht, daß bei einem Zylinderkondensator, dessen innerer Leiter aus einem sehr dünnen Drahte besteht, fast der gesamte Potentialabfall in unmittelbarer Nähe des Drahtes liegt. Dies wird im Folgenden richtiggestellt.

Die elektrische Feldstärke in der Umgebung eines langen (strenggenommen unendlich langen) Drahtes von kreisförmigem Querschnitt (Radius ϱ), der in der Achse eines geerdeten Rohres vom Radius R ausgespannt ist, hat in der Entfernung r von der Achse die Größe

$$\mathfrak{E} = \frac{V_0}{r \ln \frac{R}{\varrho}}, \tag{1}$$

wenn V_0 das Potential des Drahtes ist. Aus ihr folgt die bekannte Tatsache, daß bei sehr dünnen Drähten in unmittelbarer Nähe des Drahtes ($r \gtrsim \varrho$) die Feldstärke außerordentlich viel größer als im übrigen Teile des Rohres (r von der Größenordnung R) ist.

Aus dieser Tatsache wird nun vielfach der Schluß gezogen, „daß bei sehr kleinem ϱ fast der gesamte Potentialabfall zwischen ϱ und R in unmittelbarer Nähe des Drahtes liegt". Dabei wird aber übersehen, daß die durch Integration der Formel (1) folgende Gleichung für den Potentialverlauf

$$V = V_0 \frac{\ln R/r}{\ln R/\varrho} \tag{2}$$

den bekanntlich recht langsam abfallenden Logarithmus enthält, der bewirkt, daß selbst bei sehr dünnen Drähten noch in ziemlich beträchtlichen Entfernungen von dem Drahte ein erheblicher Bruchteil des Potentials V_0 vorhanden ist.

Besonders aufgefallen ist mir diese unrichtige Einschätzung des Potentialverlaufs in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Güntherschulze [1], in der die Bahnen der von einem Glühdraht zwischen zwei symmetrischen ebenen Anoden ausgehenden Elektronen berechnet werden. Man begegnet

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **34**, 639, 1925.



ihr aber auch auf anderen Gebieten; z. B. entspringt aus ihr die bisweilen anzutreffende irrige Ansicht, daß die Kapazität zweier miteinander verbundener paralleler Freileitungen gegen Erde, falls der gegenseitige Abstand sehr groß gegenüber dem Drahtdurchmesser ist, praktisch gleich der doppelten Kapazität der Einzelleitung sei, während in Wirklichkeit dieser Satz nur gilt, wenn der gegenseitige Abstand groß gegenüber der Leitungshöhe ist[1]).

Es erscheint mir deshalb nützlich, die geschilderten Verhältnisse an dem Zahlenbeispiel zu beleuchten, das Herr Güntherschulze seiner Rechnung zugrunde gelegt hat.

In Fig. 1 zeigt die obere Kurve (I) den wirklichen Potentialverlauf des zylindrischen Feldes für die von Herrn Güntherschulze angenommenen Zahlenwerte: $V_0 = -50$ Volt, $R = 1$ cm, $\varrho = 0{,}05$ mm, also $R/\varrho = 200$. Aus ihr ist ersichtlich, daß in 0,1 cm Entfernung von der Achse, d. h. für $r \approx {}^1/_{10} R$, V erst auf die Hälfte gesunken ist, und daß in der Entfernung 0,5 cm, also $r = {}^1/_2 R$, das Potential immer noch $-$ 6,5 Volt, also 13 Proz. von V_0 beträgt. Die elektrische Feldstärke unmittelbar am Rohr

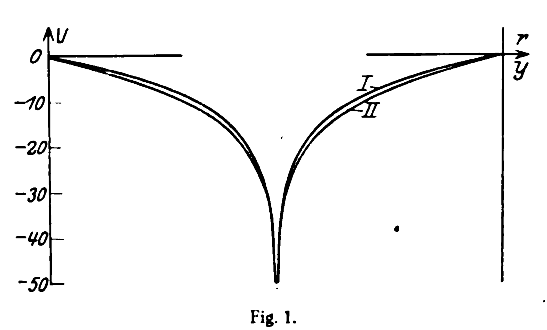


Fig. 1.

[1]) Ist der Drahtradius gleich ϱ, die Höhe über dem Erdboden $= h$, der gegenseitige Abstand gleich a (h und a sehr groß gegen ϱ), so beträgt die Kapazität pro Längeneinheit bei der Einfachleitung

$$C_1 = \frac{1}{2 \ln \frac{2h}{\varrho}},$$

bei der Doppelleitung

$$C_2 = \frac{1}{\left(\ln \frac{2h}{\varrho} + \ln \sqrt{1 + \frac{4h^2}{a^2}}\right)}.$$

Daraus berechnet sich z. B. mit den Zahlenwerten $h = 5$ m, $\varrho = 1$ mm das Verhältnis $q = 2\,C_1/C_2$ bei einem gegenseitigen Abstande von

$a = 1$ m zu $q = 1{,}25$,
$a = 2$ m zu $q = 1{,}18$,
$a = 5$ m zu $q = 1{,}09$,
$a = 10$ m zu $q = 1{,}038$.

ist keineswegs gering, sie beträgt nach Gleichung (1) $50/\ln 200 = 9{,}45$ Volt/cm.

Selbst wenn man den Drahtdurchmesser noch 10 mal kleiner wählt, ändert sich das Bild nicht wesentlich, denn in diesem Falle sind die Ordinaten der Kurve nur im Verhältnis $\ln 200/\ln 2000 \approx 0{,}7$ zu verkürzen unter gleichzeitiger Verlängerung der Spitze auf den alten Betrag von — 50 Volt.

Kurve II in Fig. 1 zeigt den Potentialverlauf für den Fall (Güntherschulze, l. c., Fig. 1), daß das Rohr R ersetzt wird durch zwei zu beiden Seiten des Drahtes in je 1 cm Abstand parallel zu ihm angeordnete parallele geerdete Platten. Hier ist das Potential gegeben durch den reellen Teil der Funktion $\ln \mathfrak{Tg}\,(x + i\,y)$, nämlich

$$V = \frac{V_0}{2 \ln \frac{\pi}{4}\varrho} \ln \frac{\mathfrak{Sin}^2 \frac{\pi}{4} x + \sin^2 \frac{\pi}{4} y}{\mathfrak{Sin}^2 \frac{\pi}{4} x + \cos^2 \frac{\pi}{4} y}, \tag{3}$$

und in der normal zu den Platten durch den Draht gelegten Symmetrieebene $x = 0$, für die die Kurve II gezeichnet ist,

$$V = V_0 \frac{\ln \operatorname{tg} \frac{\pi}{4} y}{\ln \frac{\pi}{4}\varrho}. \tag{4}$$

Die Kurve fällt noch etwas langsamer ab als Kurve I, insbesondere ist die Feldstärke an den Platten jetzt wesentlich, nämlich 1,5 mal (im Grenzfall sehr kleinen Drahtdurchmessers $\frac{\pi}{2}$ mal) größer als vorher an der Rohrwand; sie beträgt 14,2 Volt/cm.

Fig. 2. Kurve (a) stellt den Potentialverlauf dar, wenn über das Feld des Drahtes noch ein homogenes Feld überlagert wird, indem die rechte Platte geerdet, die linke auf + 50 Volt, der Draht auf — 25 Volt geladen wird. Zum Vergleich ist die Kurve (b) eingezeichnet, die nach Güntherschulze (l. c., Fig. 2) den Potentialverlauf darstellen soll. Hier zeigt sich besonders deutlich, zu welchen Trugschlüssen der eingangs gekennzeichnete Irrtum führen kann: Auf der rechten Seite des Drahtes erreicht das Feldpotential nicht, wie nach Kurve (b), den Betrag von nahezu 25 Volt, sondern nicht ganz 5 Volt, und auch in großer Entfernung vom Drahte ist das Feld keineswegs homogen, wie Fig. 3 zeigt, in der

unter den gleichen Voraussetzungen wie bei Fig. 2 die Äquipotentialkurven schematisch gezeichnet sind. Insbesondere liegt fast in der Mitte zwischen Draht und rechter Platte (ungefähr bei $y = 0{,}4$), entsprechend dem Maximum der Kurve a, ein Sattelpunkt des Potentials, dort ist also das Feld auch nicht annähernd homogen.

Wenn man daher mit Herrn Güntherschulze die Elektronenbahnen bei dieser Anordnung so berechnet, als ob die Elektronen bereits in sehr kleiner Entfernung vom Drahte die Geschwindigkeit 50 Volt erreichten und von da ab sich in einem praktisch homogenen Felde von 25 Volt/cm bewegten, so weicht man damit sehr wesentlich von der

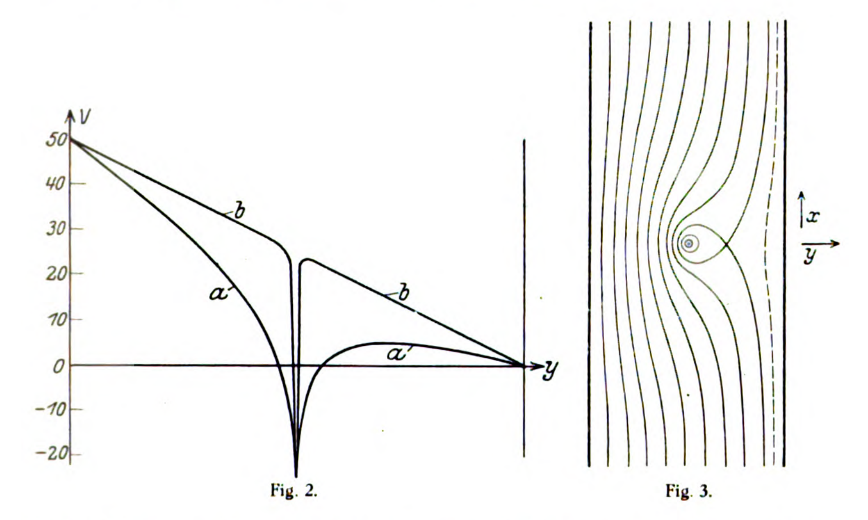


Fig. 2. Fig. 3.

Wirklichkeit ab. Immerhin können die so erhaltenen Ergebnisse als eine, wenn auch recht grobe Annäherung angesehen werden. Insbesondere bleibt die Deutung der Formen der von Frl. Katsch[1]) beobachteten leuchtenden Gebilde in einer auf etwa 10^{-4} bis 10^{-5} mm evakuierten Röhre qualitativ insofern bestehen, als

1. die seitliche[2]) Begrenzung offenbar die Einhüllende der Elektronenbahnen ist; nur ist diese Einhüllende im allgemeinen keine Parabel[3]);

[1]) A. Katsch, ZS. f. Phys. **32**, 287, 1925.

[2]) Orientierung der Platten wie in Fig. 3 bei Güntherschulze angenommen.

[3]) In größerer seitlicher Entfernung vom Drahte, etwa von $x = 2$ cm ab, ist, wie Fig. 3 zeigt, das Feld zwar sehr nahe homogen, und infolgedessen sind die einzelnen Elektronenbahnen dort Parabeln. Die Parameter dieser Parabeln sind aber andere, als sich aus den Annahmen von Güntherschulze ergibt, infolgedessen muß auch die Einhüllende eine andere sein.

2. die obere Begrenzung, durch die die Kuppe der „Parabel“ abgeschnitten wird, dadurch bestimmt ist, daß die Geschwindigkeit der Elektronen nicht mehr zur Anregung ausreicht.

Für die obere Begrenzung läßt sich jetzt aber eine streng richtige Aussage machen: denn die Anregungsgrenze muß einer bestimmten Elektronengeschwindigkeit und damit einem bestimmten Potential entsprechen. Die obere Begrenzung der Leuchterscheinung muß daher eine Äquipotentialfläche, ihre zur Beobachtung gelangende Projektion eine Äquipotentialkurve darstellen. So ergibt sich eine ungezwungene Erklärung für die von Frl. Katsch beobachtete „nierenförmige Einsenkung“ der oberen Begrenzung; denn nach Fig. 3 sind rechts vom Sattelpunkt und links vom Draht diese Kurven in der Tat so gekrümmt, wie es den Beobachtungen von Frl. Katsch entspricht.

Jena, Physikalisches Institut.

Erwiderung auf vorstehend abgedruckte Arbeit von Herrn H. Busch: Der Potentialverlauf in der Umgebung eines dünnen Drahtes.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 27. Januar 1926.)

Herr Busch hat von seinem Standpunkt aus vollkommen recht.

Mir lag jedoch daran, in meiner Mitteilung über Elektronenbahnen eine einfache Formel zu geben, die die interessanten von Fräulein Katsch mitgeteilten Erscheinungen leicht zu beurteilen gestattet. Wäre ich dabei von den von Herrn Busch in seinen Fig. 1 bis 3 wiedergegebenen quantitativ korrekten Verhältnissen ausgegangen, so wäre es mir unmöglich gewesen, zu einer solchen Formel zu gelangen. Nur dadurch, daß ich die Verhältnisse vereinfachte, konnte ich die Elektronenbahnen als Parabeln auffassen, deren Umhüllende wieder eine Parabel von der Formel

$$y = \frac{V}{E} - \frac{E}{4\,V} x^2 \tag{1}$$

(V die von den Elektronen durchlaufene Spannung, E Feldstärke zwischen Anode und Steuerplatte) ist. Diese Formel ist nicht nur, wie Herr Busch sagt, eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit, sondern sie gestattet mit einem Schlage den Einfluß der Spannungen von Anode, Steuerplatte und Kathode auf die Breite, Intensitätsverteilung, die Größe des fehlenden Scheitels der von Fräulein Katsch aufgenommenen „Parabeln" zum mindesten qualitativ recht gut zu übersehen und eine Anzahl weiterer auf den verschiedenen Aufnahmen sichtbarer neuer Erscheinungen zu deuten. Zu diesem Zwecke habe ich sie mitgeteilt. Vielleicht hätte ich besser getan, die benutzte Vereinfachung der Grundlagen noch mehr hervorzuheben und zu betonen, daß die Formel (1) streng nur bei unendlich dünnem Kathodendraht gilt, und daß bei endlichem Kathodendraht die Abweichungen von der Wirklichkeit um so größer sind, je größer die Dicke des Kathodendrahtes im Vergleich zu den übrigen Abmessungen der Anordnung ist.

Andererseits scheint es, als ob der Formel (1) die bei den Untersuchungen von Fräulein Katsch in geringer Anzahl vorhandenen positiven Ionen, die sich um den Glühdraht anreichern, zu Hilfe kommen, indem sie das Feld stärker an den Glühdraht herandrängen, und damit die durch die endliche Dicke des Kathodendrahtes hervorgerufenen Abweichungen zum Teil kompensieren.

Zur Dynamik des Heliumatoms[1]).

Von **Viktor Trkal** in Prag.

(Eingegangen am 30. Januar 1926.)

Es wird versucht, das Problem des Heliumatoms in Analogie zu dem des Wasserstoffatoms für einen „singulären" Fall ($Q_1 =$ konst) (Bedeutung bei He: Summe der Entfernungsquadrate der Elektronen vom Kern ist konstant; bei H: Kreisbahn des Elektrons) zu behandeln. Die Hamiltonsche Funktion des Dreikörperproblems vom He-Typus wird „wasserstoffähnlich" gemacht [Gleichungen (1), (2), (1a)]. Durch das Verschwinden der zeitlichen Änderung der Hamiltonschen Funktion (wegen Energiekonstanz) wird mit Rücksicht auf sieben (von acht) Bewegungsgleichungen der Ansatz des „singulären" Falles $Q_1 =$ konst nahegelegt [Gleichungen (6), (7)]. Es wird gezeigt, daß für diesen Fall die Energie des Heliumatoms $W = -2\pi^2 m e^4 \hat{Z}^2/J_3^2$, wo $\hat{Z}$ eine in Abschnitt IV angegebene Funktion der Quantenzahlen bedeutet. Aus dem Jacobischen Satz über die Mittelwerte der potentiellen und kinetischen Energie für das Coulombsche Feld wird die allgemeine Gestalt der Energiekonstante als Funktion der Wirkungsvariablen abgeleitet [Gleichung (40)]. Es wird als Gegenstück zur Gleichung für die Frequenzen $\nu_k = \frac{\partial W(J)}{\partial J_k}$ eine solche zur Bestimmung der Wirkungsvariablen $J_k = \frac{\partial \overline{L(\nu)}}{\partial \nu_k}$ angegeben.

Die bisherigen Versuche, das Rutherfordsche Modell des Heliumatoms mit Hilfe der klassischen Mechanik und der Prinzipien der Quantentheorie, wie sie Bohr, Sommerfeld und andere formuliert haben, zu bearbeiten, haben keinen Erfolg gehabt.

Born und Heisenberg[2]) gelangen bei der Behandlung des angeregten Heliumatoms, indem sie von der Vorstellung ausgehen, daß ein Heliumion ein zweites Elektron einfängt und daß die Entfernung des letzteren vom Kern immer größer bleibt als die des ersten, zu Widersprüchen mit der Erfahrung. Sie schließen daraus, daß entweder einige der benutzten Quantenbedingungen falsch sein müssen oder aber die Bewegung der Elektronen auch in den stationären Zuständen nicht mehr den Gleichungen der klassischen Mechanik gehorcht.

Es scheint aber, daß, wenn man die obengenannte, sehr wesentliche Beschränkung über die Bahnen der Elektronen fallen läßt, welche Born und Heisenberg durch die Entwicklung eines Teiles der Hamiltonschen Funktion nach Kugelfunktionen einführen, man zu Ergebnissen

[1]) Vorgelegt der Böhmischen Akademie „Česká Akademie věd a umění" in Prag in der Sitzung vom 8. Januar 1926.

[2]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **16**, 229, 1923; M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, S. 327 und besonders S. 334, Berlin, J. Springer, 1925.

gelangen kann, deren Widerspruch mit der Erfahrung nicht erwiesen ist, so daß man vorderhand ein Versagen der klassischen Mechanik und der Quantenregeln nicht behaupten kann.

Die Unzulänglichkeit der Behandlung von Fragen des Atombaues mit Hilfe der klassischen Mechanik und der Quantenregeln, wie sie sich darin zeigt, daß es bisher nur gelungen ist, das Wasserstoffatom und seinen Starkeffekt befriedigend zu erklären, sucht Heisenberg[1]) durch Aufstellung einer neuen Quantenmechanik zu beheben. Da diese Quantenmechanik, der offenbar große Bedeutung zukommt, scheinbar noch nicht so entwickelt ist, daß man sie auf das Problem des Heliumatoms anwenden könnte, wird es vielleicht nicht überflüssig sein, im folgenden zu versuchen, dieses Problem in engster Anlehnung an die Lösung des Problems des Wasserstoffatoms (für den Fall von Kreisbahnen) auf Grund der klassischen Mechanik und der bisher angewendeten Quantenregeln zu behandeln, ohne an der Spitze der Überlegungen eine so tiefgreifende Beschränkung einzuführen, wie es Born und Heisenberg tun.

I.

Die Bewegungsgleichungen des mechanisch-elektrostatischen Systems, bestehend aus dem positiv geladenen Kern und den beiden Elektronen, als welches wir uns das Heliumatom denken, lauten

$$\dot{q}_i' = \frac{\partial H}{\partial p_i'}, \quad \dot{p}_i' = -\frac{\partial H}{\partial q_i'}, \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

wo

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_1'^2 + \frac{p_3'^2}{q_1'^2}\right) + \frac{1}{2m}\left(p_2'^2 + \frac{p_4'^2}{q_2'^2}\right) - e^2 Z\left(\frac{1}{q_1'} + \frac{1}{q_2'}\right) +$$

$$+ \frac{e^2}{\sqrt{q_1'^2 + q_2'^2 + 2 q_1' q_2' (\cos q_3' \cos q_4' - \lambda' \sin q_3' \sin q_4')}} = W,$$

$$\left(\lambda' = \frac{k^2 - p_3'^2 - p_4'^2}{2 p_3' p_4'}\right),$$

die Hamiltonsche Funktion dieses Problems ist[2]). Die Bedeutung der Koordinaten q_1' und q_2' ist klar: es sind die Entfernungen der Elektronen vom Kern, also wesentlich positive Größen. Die von der Zeit un-

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **109**, 642, 1925. Besonders M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925.

[2]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **16**, 229, 1923; E. T. Whittaker, Analytical Dynamics, 2nd ed. Cambridge, University Press, 1917, §§ 155, 157, 158.

abhängige Größe k ist der Gesamtimpuls des Heliumatoms. Die Hamiltonsche Funktion H ist bekanntlich gleich der Gesamtenergie $W < 0$ des Atoms. $Z = 2$ ist die Kernladungszahl.

Die kanonische Transformation mit der Erzeugenden [1])

$$V_1 = p_x q_1' \cos q_3' + p_y q_1' \sin q_3' + p_z q_2' \cos q_4' + p_u q_2' \sin q_4'$$

ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$x = \frac{\partial V_1}{\partial p_x} \text{ usw.}, \quad p_i' = \frac{\partial V_1}{\partial q_i'}, \quad (i = 1, 2, 3, 4)$$

d. h.

$$\left.\begin{aligned} x &= q_1' \cos q_3', \quad y = q_1' \sin q_3', \quad z = q_2' \cos q_4', \quad u = q_2' \sin q_4', \\ p_1' &= p_x \cos q_3' + p_y \sin q_3', \quad p_3' = q_1'(-p_x \sin q_3' + p_y \cos q_3'), \\ p_2' &= p_z \cos q_4' + p_u \sin q_4', \quad p_4' = q_2'(-p_z \sin q_4' + p_u \cos q_4'). \end{aligned}\right\} \quad (A)$$

Daraus folgt

$$q_1' = \sqrt{x^2 + y^2} > 0, \quad p_1'^2 + \frac{p_3'^2}{q_1'^2} = p_x^2 + p_y^2, \quad p_3' = -p_x y + p_y x,$$

$$q_2' = \sqrt{z^2 + u^2} > 0, \quad p_2'^2 + \frac{p_4'^2}{q_2'^2} = p_z^2 + p_u^2, \quad p_4' = -p_z u + p_u z,$$

und durch diese Transformation geht die Funktion H in die neue H_1 über:

$$H_1 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + p_u^2) - e^2 Z\left(\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} + \frac{1}{\sqrt{z^2 + u^2}}\right) +$$

$$+ \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2 + u^2 + 2xz - \lambda y u}} = W,$$

$$\lambda = \frac{k^2 - (x p_y - y p_x)^2 - (z p_u - u p_z)^2}{(x p_y - y p_x)(z p_u - u p_z)}.$$

Die Bewegungsgleichungen unseres Systems sind dann

$$\dot{x} = \frac{\partial H_1}{\partial p_x}, \quad \dot{p}_x = -\frac{\partial H_1}{\partial x} \text{ usw.}$$

Wir führen jetzt eine zweite kanonische Transformation mit der Erzeugenden [2])

$$V_2 = (p_y \sin q_4 + p_x \cos q_4) q_1 + \sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2} \cdot q_2 + p_u \cdot q_3$$

[1]) M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, S. 37, Formel (12), Berlin 1925.

[2]) Diese kanonische Transformation findet sich, soweit mir bekannt ist, noch nicht in der Literatur vor. Man kann zu ihr durch Zusammensetzung der Transformationen (C) und (A) dieser Arbeit gelangen.

durch:

$$x = \frac{\partial V_2}{\partial p_x} \text{ usw.}, \quad p_i = \frac{\partial V_2}{\partial q_i}, \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

d. h.

$$x = q_1 \cos q_4 - \frac{p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4}{\sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2}} \cdot q_2 \sin q_4,$$

$$y = q_1 \sin q_4 + \frac{p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4}{\sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2}} \cdot q_2 \cos q_4,$$

$$z = \frac{p_z}{\sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2}} \cdot q_2,$$

$$u = q_3,$$

$$p_1 = p_y \sin q_4 + p_x \cos q_4,$$

$$p_2 = \sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2},$$

$$p_3 = p_u,$$

$$p_4 = (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)\left(q_1 - q_2 \frac{p_y \sin q_4 + p_x \cos q_4}{\sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2}}\right),$$

oder

$$\left.\begin{aligned}
p_x &= p_1 \cos q_4 - \frac{p_4}{q_1 p_2 - q_2 p_1} \cdot p_2 \sin q_4, \\
p_y &= p_1 \sin q_4 + \frac{p_4}{q_1 p_2 - q_2 p_1} \cdot p_2 \cos q_4, \\
p_z &= p_2 \sqrt{1 - \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}}, \\
p_u &= p_3, \\
x &= q_1 \cos q_4 - \frac{p_4}{q_1 p_2 - q_2 p_1} \cdot q_2 \sin q_4, \\
y &= q_1 \sin q_4 + \frac{p_4}{q_1 p_2 - q_2 p_1} \cdot q_2 \cos q_4, \\
z &= q_2 \sqrt{1 - \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}}, \\
u &= q_3.
\end{aligned}\right\} \quad \text{(B)}$$

Durch diese kanonische Transformation geht die Summe $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + p_u^2$ in $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2$ und die Summe $x^2 + y^2 + z^2 + u^2$ in $q_1^2 + q_2^2 + q_3^2$ über. Weiter ist

$$x^2 + y^2 = q_1^2 + q_2^2 \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}, \quad x p_y - y p_x = p_4,$$

$$z^2 + u^2 = q_2^2 \left(1 - \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}\right) + q_3^2,$$

$$z p_u - u p_z = (q_2 p_3 - q_3 p_2) \sqrt{1 - \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}}.$$

Es geht also die Hamiltonsche Funktion H_1 über in

$$\begin{aligned} H_2 = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) - e^2 Z \Bigg\{ & \left(q_1^2 + q_2^2 \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}\right)^{-1/2} + \\ & + \left[q_3^2 + q_2^2 \left(1 - \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}\right)\right]^{-1/2} \Bigg\} + \\ & + e^2 \Bigg\{ q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 \\ & + 2 q_3 \sqrt{1 - \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}} \left(q_1 \cos q_4 - \frac{p_4}{q_1 p_2 - q_2 p_1} q_2 \sin q_4\right) \\ & - q_3 \cdot \left(q_1 \sin q_4 + \frac{p_4}{q_1 p_2 - q_2 p_1} q_2 \cos q_4\right) \times \\ & \times \frac{k^2 - p_1^2 - (q_2 p_3 - q_3 p_2)^2 \left(1 - \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}\right)}{p_4 (q_2 p_3 - q_3 p_2) \sqrt{1 - \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}}} \Bigg\}^{-1/2}, \end{aligned}$$

und die Bewegungsgleichungen sind

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H_2}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H_2}{\partial q_i}, \quad (i = 1, 2, 3, 4).$$

Endlich führen wir eine dritte kanonische Transformation mit der Erzeugenden [1])

$$\begin{aligned} V_3 = & (p_2 \sin Q_3 + p_1 \cos Q_3) \,.\, Q_1 \cos Q_2 \\ & + \sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2} \,.\, Q_1 \sin Q_2 + p_4 Q_4 \end{aligned}$$

durch

$$q_i = \frac{\partial V_3}{\partial p_i}, \quad P_i = \frac{\partial V_3}{\partial Q_i} \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

---

[1]) E. T. Whittaker, l. c. § 160, S. 349; J. M. Burgers, Het atoommodel van Rutherford-Bohr, Proefschrift Leiden, Haarlem 1918, § 17, S. 80.

d. h.

$$q_1 = Q_1 \cos Q_2 \cos Q_3 - \frac{p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3}{\sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2}} Q_1 \sin Q_2 \sin Q_3,$$

$$q_2 = Q_1 \cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3}{\sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2}} Q_1 \sin Q_2 \cos Q_3,$$

$$q_3 = \frac{p_3}{\sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2}} Q_1 \sin Q_2,$$

$$q_4 = Q_4,$$

$$P_1 = (p_2 \sin Q_3 + p_1 \cos Q_3) \cos Q_2 + \sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2} . \sin Q_2,$$

$$P_2 = -(p_2 \sin Q_3 + p_1 \cos Q_3) Q_1 \sin Q_2 + \sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2} . Q_1 \cos Q_2,$$

$$P_3 = (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3) Q_1 \cos Q_2 - \frac{(p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)(p_2 \sin Q_3 + p_1 \cos Q_3)}{\sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2}} Q_1 \sin Q_2,$$

$$P_4 = p_4$$

oder

$$\left.\begin{aligned}
p_1 &= \left(P_1 \cos Q_2 - \frac{P_2}{Q_1} \sin Q_2\right) \cos Q_3 \\
&\qquad - \frac{P_3}{P_2}\left(P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right) \sin Q_3, \\
p_2 &= \left(P_1 \cos Q_2 - \frac{P_2}{Q_1} \sin Q_2\right) \sin Q_3 \\
&\qquad + \frac{P_3}{P_2}\left(P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right) \cos Q_3, \\
p_3 &= \left(P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right) \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}}, \\
p_4 &= P_4, \\
q_1 &= Q_1 \left(\cos Q_2 \cos Q_3 - \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \sin Q_3\right), \\
q_2 &= Q_1 \left(\cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\right), \\
q_3 &= Q_1 \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}} \sin Q_2, \\
q_4 &= Q_4.
\end{aligned}\right\} \quad \text{(C)}$$

Die letzte kanonische Transformation führt die Summe $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2$ in $P_1^2 + \frac{P_2^2}{Q_1^2}$ und die Summe $q_1^2 + q_2^2 + q_3^2$ in Q_1^2 über. Weiter ist

$$q_1 p_2 - q_2 p_1 = P_3, \qquad q_2 p_3 - q_3 p_2 = P_2 \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}} \sin Q_3.$$

Wir erhalten also aus der Funktion H_2 die neue Hamiltonsche Funktion

$$H_3 = \frac{1}{2m}\left(P_1^2 + \frac{P_2^2}{Q_1^2}\right) - \frac{e^2}{Q_1} Z^* = W, \tag{1}$$

wo

$$\begin{aligned}
Z^* = Z \Bigg[& \Bigg\{ \left(\cos Q_2 \cos Q_3 - \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \sin Q_3\right)^2 + \frac{P_4^2}{P_3^2}\Big(\cos Q_2 \sin Q_3 \\
& + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\Big)^2 \Bigg\}^{-\frac{1}{2}} + \Bigg\{\left(1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}\right) \sin^2 Q_2 + \Big(\cos Q_2 \sin Q_3 \\
& + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\Big)^2 \left(1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}\right)\Bigg\}^{-\frac{1}{2}}\Bigg] - \Bigg[1 + 2\Bigg\{\frac{P_4}{P_3}\Big(\cos Q_2 \sin Q_3 \\
& + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\Big)^2 \sin Q_4 - \left(\cos Q_2 \cos Q_3 - \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \sin Q_3\right) \\
& \cdot \left(\cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\right) \cos Q_4 \Bigg\} \sqrt{1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}} \\
& - \frac{k^2 - P_4^2 - P_2^2\left(1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}\right)\left(1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}\right)\sin^2 Q_3}{P_2 P_4 \sqrt{1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}} \sin Q_3} \sin Q_2 \\
& \cdot \Bigg\{\left(\cos Q_2 \cos Q_3 - \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \sin Q_3\right) \sin Q_4 \\
& + \left(\cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\right) \frac{P_4}{P_3} \cos Q_4 \Bigg\}\Bigg]^{-\frac{1}{2}}.
\end{aligned} \tag{2}$$

Die Bewegungsgleichungen des Heliumatoms sind nun

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H_3}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H_3}{\partial Q_i}, \quad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{1a}$$

Wir hätten von der Funktion H_1 direkt zur Funktion H_3 übergehen können durch Anwendung der kanonischen Transformation

$$\begin{aligned}
p_x = & \left(P_1 \cos Q_2 - \frac{P_2}{Q_1} \sin Q_2\right)\left(\cos Q_3 \cos Q_4 - \frac{P_4}{P_3} \sin Q_3 \sin Q_4\right) \\
& - \frac{P_3}{P_2}\left(P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right)\left(\sin Q_3 \cos Q_4 + \frac{P_4}{P_3} \cos Q_3 \sin Q_4\right),
\end{aligned}$$

$$p_y = \left(P_1 \cos Q_2 - \frac{P_2}{Q_1} \sin Q_2\right)\left(\cos Q_3 \sin Q_4 + \frac{P_4}{P_3} \sin Q_3 \cos Q_4\right)$$
$$- \frac{P_3}{P_2}\left(P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right)\left(\sin Q_3 \sin Q_4 - \frac{P_4}{P_3} \cos Q_3 \cos Q_4\right),$$

$$p_z = \Big[P_1\left(\cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\right)$$
$$- \frac{P_2}{Q_1}\left(\sin Q_2 \sin Q_3 - \frac{P_3}{P_2} \cos Q_2 \cos Q_3\right)\Big] \sqrt{1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}},$$

$$p_u = \left[P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right] \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}},$$

$$x = Q_1 \Big\{\left(\cos Q_3 \cos Q_4 - \frac{P_4}{P_3} \sin Q_3 \sin Q_4\right) \cos Q_2$$
$$- \frac{P_3}{P_2}\left(\sin Q_3 \cos Q_4 + \frac{P_4}{P_3} \cos Q_3 \sin Q_4\right) \sin Q_2\Big\},$$

$$y = Q_1 \Big\{\left(\cos Q_3 \sin Q_4 + \frac{P_4}{P_3} \sin Q_3 \cos Q_4\right) \cos Q_2$$
$$- \frac{P_3}{P_2}\left(\sin Q_3 \sin Q_4 - \frac{P_4}{P_3} \cos Q_3 \cos Q_4\right) \sin Q_2\Big\},$$

$$z = Q_1 \left\{\cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\right\} \sqrt{1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}},$$

$$u = Q_1 \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}} \sin Q_2.$$

II.

Wir bezeichnen die Funktion H_3 von nun an mit H, so daß das ursprüngliche Problem übergeführt ist in das der Lösung des kanonischen Systems achter Ordnung (1 a):

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i}, \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

wo

$$H = \frac{1}{2m}\left(P_1^2 + \frac{P_2^2}{Q_1^2}\right) - \frac{e^2 Z^*}{Q_1} = W. \tag{1'}$$

Dabei ist

$$Z^* = Z^*\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_2, Q_3, Q_4\right), \tag{2a}$$

($P_5 = k$ ist eine von der Zeit unabhängige Konstante)
eine homogene Funktion nullten Grades in den Impulsen $P_2, P_3, P_4, P_5 = k$.

Wir haben also das Problem des Heliumatoms auf dieselbe Form gebracht wie das Problem des Wasserstoffatoms, mit dem Unterschied, daß Z^* beim Wasserstoff gleich Eins ist.

Ausführlicher geschrieben ist das System (1a) das folgende:

$$\dot{Q}_1 = \frac{\partial H}{\partial P_1} = \frac{P_1}{m}, \quad (3\,a) \qquad \dot{P}_1 = -\frac{\partial H}{\partial Q_1} = \frac{P_2^2}{m Q_1^3} - \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2}, \quad (3\,a')$$

$$\dot{Q}_2 = \frac{\partial H}{\partial P_2} = \frac{P_2}{m Q_1^2} - \frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial P_2}, \quad (3\,b) \qquad \dot{P}_2 = -\frac{\partial H}{\partial Q_2} = \frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_2}, \quad (3\,b')$$

$$\dot{Q}_3 = \frac{\partial H}{\partial P_3} = -\frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial P_3}, \quad (3\,c) \qquad \dot{P}_3 = -\frac{\partial H}{\partial Q_3} = \frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_3}, \quad (3\,c')$$

$$\dot{Q}_4 = \frac{\partial H}{\partial P_4} = -\frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial P_4}, \quad (3\,d) \qquad \dot{P}_4 = -\frac{\partial H}{\partial Q_4} = \frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_4}. \quad (3\,d')$$

Die zeitliche Änderung von Z^* ist

$$\frac{dZ^*}{dt} = \frac{\partial Z^*}{\partial P_2}\dot{P}_2 + \frac{\partial Z^*}{\partial P_3}\dot{P}_3 + \frac{\partial Z^*}{\partial P_4}\dot{P}_4 + \frac{\partial Z^*}{\partial P_5}\dot{P}_5 + \frac{\partial Z^*}{\partial Q_2}\dot{Q}_2 + \frac{\partial Z^*}{\partial Q_3}\dot{Q}_3 + \frac{\partial Z^*}{\partial Q_4}\dot{Q}_4.$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3b bis 3d, 3b′ bis 3d′) unter Beachtung der Konstanz von P_5 erhalten wir die einfache Beziehung

$$\frac{dZ^*}{dt} = \frac{P_2}{m Q_1^2}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_2} = \frac{P_2 \dot{P}_2}{m e^2 Q_1}. \tag{4}$$

Durch Differentiation der Gleichung (1′) ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{m}\left(P_1\dot{P}_1 + \frac{P_2\dot{P}_2}{Q_1^2} - \frac{P_2^2\dot{Q}_1}{Q_1^3}\right) \\ &\quad + \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2}\dot{Q}_1 - \frac{e^2}{Q_1}\frac{dZ^*}{dt} = \frac{dW}{dt} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

da W die Energiekonstante, also von der Zeit unabhängig ist. Mit Rücksicht auf (4) geht die Gleichung (4a) über in

$$\frac{1}{m}P_1\dot{P}_1 - \left(\frac{P_2^2}{m Q_1^3} - \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2}\right)\dot{Q}_1 = 0; \tag{5}$$

setzen wir $P_1 = m\dot{Q}_1$ [Gleichung (3a)] in (5) ein, so finden wir

$$\left(\dot{P}_1 - \frac{P_2^2}{m Q_1^3} + \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2}\right)\dot{Q}_1 = 0. \tag{6}$$

Es gilt entweder

$$\dot{P}_1 = \frac{P_2^2}{m Q_1^3} - \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2}$$

allein, das ist die Gleichung (3a′) des kanonischen Systems (3a bis 3d′), oder noch

$$\dot{Q}_1 = 0,$$

also

$$\boxed{Q_1 = \text{const.}} \tag{7}$$

Dies stellt eine „singuläre“ Lösung unseres kanonischen Systems dar, und mit dieser werden wir uns im folgenden beschäftigen.

Die Gleichung (3a) gibt mit (7)

$$\dot{Q}_1 = \frac{P_1}{m} = 0,$$

d. h.

$$P_1 = 0. \tag{8}$$

Dann gibt aber (3a′)

$$\dot{P}_1 = \frac{P_2^2}{m Q_1^3} - \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2} = 0,$$

und mit (7) erhalten wir

$$Q_1 = \frac{P_2^2}{m e^2 Z^*} = \text{const.} \tag{9}$$

Setzen wir (7), (8), (9) in das kanonische System (3a bis 3d′) ein, so ergibt sich das folgende kanonische System der Bewegungsgleichungen

$$\dot{Q}_1 = 0, \quad (10\,\text{a}) \qquad \dot{P}_1 = 0, \quad (10\,\text{a}')$$

$$\dot{Q}_2 = \frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\left(\frac{Z^*}{P_2} - \frac{\partial Z^*}{\partial P_2}\right), \quad (10\,\text{b}) \qquad \dot{P}_2 = \frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\,\frac{\partial Z^*}{\partial Q_2}, \quad (10\,\text{b}')$$

$$\dot{Q}_3 = -\frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\,\frac{\partial Z^*}{\partial P_3}, \quad (10\,\text{c}) \qquad \dot{P}_3 = \frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\,\frac{\partial Z^*}{\partial Q_3}, \quad (10\,\text{c}')$$

$$\dot{Q}_4 = -\frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\,\frac{\partial Z^*}{\partial P_4}, \quad (10\,\text{d}) \qquad \dot{P}_4 = \frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\,\frac{\partial Z^*}{\partial Q_4}. \quad (10\,\text{d}')$$

Wir erhalten also dieselben Gleichungen, als ob wir in die Hamiltonsche Funktion H für P_1 und Q_1 die Werte aus den Gleichungen (8) und (9) eingesetzt und die Bewegungsgleichungen für unseren „singulären“ Fall aus der Hamiltonschen Funktion

$$H' = -\frac{m e^4 Z^{*2}}{2 P_2^2} = W = \text{Const.} \tag{11}$$

mit Hilfe der kanonischen Gleichungen

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H'}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H'}{\partial Q_i}. \quad (i = 2,\ 3,\ 4)$$

abgeleitet hätten.

Diese und die Gleichungen (10a bis 10d') stimmen überein wegen der Beziehung

$$\frac{\partial H'}{\partial s} = \frac{\partial H}{\partial s} + \frac{\partial H}{\partial Q_1}\frac{\partial Q_1}{\partial s} = \frac{\partial H}{\partial s} - \dot{P}_1 \frac{\partial Q_1}{\partial s} = \frac{\partial H}{\partial s},$$

wo s irgend eine der Größen $P_2, P_3, P_4, Q_2, Q_3, Q_4$ bedeutet.

Setzt man für Q_1 seinen Wert nach (9) in die Gleichung (4), so findet man in unserem Falle

$$\frac{d Z^*}{d t} = \frac{Z^*}{P_2}\dot{P}_2,$$

woraus folgt

$$\frac{Z^*}{P_2} = \text{konst.}$$

Aus dieser und Gleichung (9) ergibt sich, daß sowohl P_2 als auch Z^* von der Zeit unabhängige Größen sind, was man auch leicht durch den Vergleich von (9) und (11) findet.

Weil also P_2 eine Konstante ist, muß Q_2 eine zyklische Koordinate sein. Die Beziehung

$$P_2 = \text{Konst} \tag{12}$$

differenzieren wir nach der Zeit und erhalten mit (10b')

$$\dot{P}_2 = \frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_2} = 0,$$

d. h.

$$\frac{\partial Z^*}{\partial Q_2} = 0; \tag{13}$$

aus dieser Gleichung rechnen wir Q_2 als Funktion der übrigen Veränderlichen aus:

$$Q_2 = Q_2\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3, Q_4\right). \tag{14}$$

Diesen Wert setzen wir in die Funktion H' [siehe Gleichung (11)] ein. Das ergibt die neue Hamiltonsche Funktion

$$H'' = -\frac{m e^4 Z_1^{*2}}{2 P_2^2} = W = \text{Const}, \tag{15}$$

wo

$$Z_1^* = Z_1^*\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3, Q_4\right). \tag{16}$$

Aus dieser Funktion erhalten wir die neuen Bewegungsgleichungen

$$\dot{Q}_2 = \frac{\partial H''}{\partial P_2} = \frac{m e^4 Z_1^*}{P_2^2}\left(\frac{Z_1^*}{P_2} - \frac{\partial Z_1^*}{\partial P_2}\right), \tag{17a}$$

$$\dot{Q}_3 = \frac{\partial H''}{\partial P_3} = -\frac{m e^4 Z_1^*}{P_2^2}\frac{\partial Z_1^*}{\partial P_3}, \tag{17b}$$

$$\dot{Q}_4 = \frac{\partial H''}{\partial P_4} = -\frac{m e^4 Z_1^*}{P_2^2}\frac{\partial Z_1^*}{\partial P_4}, \tag{17c}$$

$$\dot{P}_2 = -\frac{\partial H''}{\partial Q_2} = 0, \tag{17a'}$$

$$\dot{P}_3 = -\frac{\partial H''}{\partial Q_3} = \frac{m e^4 Z_1^*}{P_2^2}\frac{\partial Z_1^*}{\partial Q_3}, \tag{17b'}$$

$$\dot{P}_4 = -\frac{\partial H''}{\partial Q_4} = \frac{m e^4 Z_1^*}{P_2^2}\frac{\partial Z_1^*}{\partial Q_4}. \tag{17c'}$$

Dabei ist Z_1^* eine von der Zeit unabhängige Größe.

Die Gleichungen (17a bis 17c') und (10a bis 10d') stimmen überein unter Beachtung von (14) und (12) wegen

$$\frac{\partial H''}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s} + \frac{\partial H'}{\partial Q_2}\frac{\partial Q_2}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s} - \dot{P}_2\frac{\partial Q_2}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s},$$

wo s irgend eine der Größen P_2, P_3, P_4, Q_3, Q_4 bezeichnet.

III.

Bevor wir in diesen Überlegungen fortfahren, führen wir als einfaches Beispiel den Fall des Wasserstoffatoms für Kreisbahnen des Elektrons um den Kern näher aus.

Die Hamiltonsche Funktion des ebenen Zweikörperproblems ist im Falle des Wasserstoffs bekanntlich

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2\right) - \frac{e^2 Z}{\sqrt{x^2+y^2}} = W = \text{Energiekonstante}. \tag{18}$$

Darin bedeuten x und y die Koordinaten des Elektrons in bezug auf ein Koordinatensystem mit dem Ursprung im Kern. Die Bewegungsgleichungen des Elektrons sind folgende:

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \qquad \dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x},$$

$$\dot{y} = \frac{\partial H}{\partial p_y}, \qquad \dot{p}_y = -\frac{\partial H}{\partial y}.$$

Wir führen jetzt eine kanonische Transformation mit der Erzeugenden

$$V_4 = p_x \sqrt{Q_2^2 - Q_1^2} + p_y Q_1$$

durch, d. h.

$$P_1 = \frac{\partial V_4}{\partial Q_1}, \qquad x = \frac{\partial V_4}{\partial p_x},$$

$$P_2 = \frac{\partial V_4}{\partial Q_2}, \qquad y = \frac{\partial V_4}{\partial p_y}.$$

Die Transformationsgleichungen sind

$$p_x = P_2 \sqrt{1 - \frac{Q_1^2}{Q_2^2}}, \qquad x = Q_2 \sqrt{1 - \frac{Q_1^2}{Q_2^2}},$$

$$p_y = P_1 + P_2 \frac{Q_1}{Q_2}, \qquad y = Q_1.$$

Es geht also die durch (18) gegebene Hamiltonsche Funktion H über in die neue

$$H' = \frac{1}{2m}\left(P_1^2 + P_2^2 + 2 P_1 P_2 \frac{Q_1}{Q_2}\right) - \frac{e^2 Z}{Q_2} = W, \quad (Q_2 > 0), \tag{19}$$

und die Bewegungsgleichungen sind dann diese:

$$\left.\begin{aligned} \dot{Q}_1 &= \frac{\partial H'}{\partial P_1} = \frac{1}{m}\left(P_1 + P_2 \frac{Q_1}{Q_2}\right), \quad \dot{P}_1 = -\frac{\partial H'}{\partial Q_1} = -\frac{P_1 P_2}{m Q_2}. \\ \dot{Q}_2 &= \frac{\partial H'}{\partial P_2} = \frac{1}{m}\left(P_2 + P_1 \frac{Q_1}{Q_2}\right), \quad \dot{P}_2 = -\frac{\partial H'}{\partial Q_2} = \\ &= -\frac{1}{Q_2^2}\left(\frac{P_1 P_2 Q_1}{m} - e^2 Z\right). \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Bekanntlich wird das Problem auch durch Kreisbahnen des Elektrons befriedigt, d. h. durch den Ansatz

$$Q_2 = \text{konst.}$$

Dann gilt

$$\dot{Q}_2 = \frac{1}{m}\left(P_2 + P_1 \frac{Q_1}{Q_2}\right) = 0,$$

woraus folgt:

$$P_2 = -P_1 \frac{Q_1}{Q_2}. \tag{21}$$

Setzen wir den aus (21) sich ergebenden Wert von P_2 in die Hamiltonsche Funktion H' [Gleichung (19)], so erhalten wir die neue Hamiltonsche Funktion

$$H'' = \frac{1}{2m} P_1^2\left(1 - \frac{Q_1^2}{Q_2^2}\right) - \frac{e^2 Z}{Q_2} = W, \tag{22}$$

aus welcher sich die Bewegungsgleichungen durch

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H''}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H''}{\partial Q_i}, \quad (i = 1, 2)$$

ergeben, weil

$$\frac{\partial H''}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s} + \frac{\partial H'}{\partial P_2}\frac{\partial P_2}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s} + \dot{Q}_2 \frac{\partial P_2}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s},$$

wo s irgend eine der Größen Q_1, Q_2, P_1 bedeutet. Ausführlicher geschrieben lauten die Bewegungsgleichungen folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned} \dot{Q}_1 &= \frac{P_1}{m}\left(1 - \frac{Q_1^2}{Q_2^2}\right), & \dot{P}_1 &= \frac{P_1^2}{m}\frac{Q_1}{Q_2}, \\ \dot{Q}_2 &= 0, & \dot{P}_2 &= -\frac{P_1^2 Q_1^2}{m Q_2^3} - \frac{e^2 Z}{Q_2^2}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Aus Gleichung (21) erhält man durch Differentiation nach der Zeit die Beziehung

$$P_1 \dot{Q}_1 + \dot{P}_1 Q_1 + \dot{P}_2 Q_2 = 0,$$

oder nach Einsetzen der Werte von $\dot{Q}_1$, $\dot{P}_1$, $\dot{P}_2$ aus den Gleichungen (20), die Gleichung

$$\frac{P_1^2}{m}\left(1 - \frac{Q_1^2}{Q_2^2}\right) - \frac{e^2 Z}{Q_2} = 0; \tag{24}$$

das ist aber der bekannte Satz, daß im Falle der Kreisbahn des Elektrons die potentielle Energie gleich dem negativen doppelten Werte der kinetischen Energie ist [wie man leicht aus Gleichung (22) erkennt]. Es ist die Energiekonstante

$$W = -\frac{e^2 Z}{2 Q_2}. \tag{25}$$

Aus Gleichung (24) folgt

$$\frac{1}{Q_2} = \frac{1}{2 P_1^2 Q_1^2}\left(-m e^2 Z + \sqrt{m^2 e^4 Z^2 + 4 P_1^4 Q_1^2}\right), \tag{26}$$

wo die Wurzel mit dem positiven Vorzeichen genommen ist, da Q_2 notwendig positiv ist. Es ist klar, daß Q_2 aus Gleichung (24) mit Hilfe der letzten Beziehung (26) zu eliminieren ist; gleichzeitig ist ersichtlich, daß man dadurch von der Hamiltonschen Funktion nicht zu einer neuen Hamiltonschen Funktion

$$H''' = -\frac{e^2 Z}{4 P_1^2 Q_1^2}\left(-m e^2 Z + \sqrt{m^2 e^4 Z^2 + 4 P_1^4 Q_1^2}\right) = W$$

gelangt, aus der man durch die üblichen Differentiationen die Bewegungsgleichungen ableiten könnte, da

$$\frac{\partial H'''}{\partial s} = \frac{\partial H''}{\partial s} + \frac{\partial H''}{\partial Q_2}\frac{\partial Q_2}{\partial s} \neq \frac{\partial H''}{\partial s}$$

gilt, wo s jede der Größen P_1, Q_1 ist.

Obwohl wir jetzt die entsprechende Hamiltonsche Funktion der Bewegungsgleichungen des betrachteten Elektrons, welche durch Einsetzen des Wertes von Q_2 aus Gleichung (26) in die Gleichungen (23) entstehen, nicht kennen, ist es dennoch möglich, in der Lösung fortzufahren, und zwar so, daß der Wert von Q_2 aus Gleichung (26) in Gleichung (25) eingesetzt wird, wodurch für die Energiekonstante folgender Wert erhalten wird:

$$W = -\frac{e^2 Z}{4 P_1^2 Q_1^2}\left(-m e^2 Z + \sqrt{m^2 e^4 Z^2 + 4 P_1^4 Q_1^2}\right).$$

der jedoch nicht die Hamiltonsche Funktion des betrachteten Problems darstellt.

Hieraus folgt

$$\left\{\frac{4 P_1^2 Q_1^2}{e^2 Z}(-W) + m e^2 Z\right\}^2 = m^2 e^4 Z^2 + 4 P_1^4 Q_1^2,$$

oder

$$4 P_1^2 Q_1^2 \left\{\frac{4 W^2}{e^4 Z^2} P_1^2 Q_1^2 + 2 m(-W) - P_1^2\right\} = 0,$$

und hieraus

$$P_1 = \sqrt{\frac{2 m(-W)}{1 - \frac{4 W^2}{e^4 Z^2} Q_1^2}}.$$

Wir berechnen jetzt das Phasenintegral

$$J = \oint P_1 \, d Q_1 = \sqrt{2 m(-W)} \oint \frac{d Q_1}{\sqrt{1 - \frac{4 W^2}{e^4 Z^2} Q_1^2}}. \tag{27}$$

Da

$$\oint \frac{dx}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{\alpha}\right)^2}} = 2 \pi |\alpha|,$$

nimmt (27) die Form

$$J = 2 \pi \cdot \frac{e^2 Z}{2 |W|} \cdot \sqrt{2 m(-W)}$$

an, und für die Gesamtenergie W erhält man

$$W = -\frac{2 \pi^2 m e^4 Z^2}{J^2}, \tag{28}$$

also den bekannten Wert für die Energie des Wasserstoffatoms[1]).

---

[1]) M. Born, l. c. S. 159, Formel (3).

IV.

Wir kehren nun wieder zum ursprünglichen Problem zurück. Aus Gleichung (14)

$$Q_2 = Q_2\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3, Q_4\right) \quad (P_5 = k = \text{konst})$$

entsteht durch Ableitung nach der Zeit die Beziehung

$$\dot{Q}_2 = \frac{\partial Q_2}{\partial P_2}\dot{P}_2 + \frac{\partial Q_2}{\partial P_3}\dot{P}_3 + \frac{\partial Q_2}{\partial P_4}\dot{P}_4 + \frac{\partial Q_2}{\partial P_5}\dot{P}_5 + \frac{\partial Q_2}{\partial Q_3}\dot{Q}_3 + \frac{\partial Q_2}{\partial Q_4}\dot{Q}_4.$$

Da P_2 [nach Gleichung (12)] und $P_5 = k$ Konstanten sind, verschwinden das erste und vierte Glied auf der rechten Seite der letzten Gleichung, und wir erhalten aus derselben durch Einführung der Größen $\dot{Q}_2$, $\dot{P}_3$, $\dot{P}_4$, $\dot{Q}_3$, $\dot{Q}_4$ aus den Bewegungsgleichungen (17a bis 17d') eine Beziehung zwischen den Größen P_2, P_3, P_4, P_5, Q_3, Q_4, die folgende Form hat:

$$\Phi\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3, Q_4\right) = 0. \tag{29}$$

Es ist ersichtlich, daß man eine der beiden allgemeinen Koordinaten (Winkel) Q_3 und Q_4 mit Hilfe dieser Beziehung aus dem Ausdruck für die Energiekonstante W [siehe Formel (15), (16)] eliminieren kann; gleichzeitig jedoch, ähnlich, wie im vorhergehenden Beispiel der Kreisbahnen des Elektrons im Wasserstoffatom (Abschnitt III), sieht man, daß die Größe H''', die erhalten wird, wenn man für Q_4 bzw. Q_3 den Wert aus Gleichung (29) in die Gleichung (15) für die Hamiltonsche Funktion H'' einsetzt:

$$H''' = -\frac{m e^4 Z_2^{*2}}{2 P_2^2} = W \tag{30}$$

[wo die Funktion

$$Z_2^* = Z_2^*\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3\right) \quad \text{bzw.} \quad Z_2^* = Z_{II}^*\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_4\right) \tag{31}$$

durch Einsetzen des Wertes von Q_4 bzw. Q_3 aus Gleichungen (29) in die Funktion Z_1^* entstanden ist] nicht die neue Hamiltonsche Funktion des Problems ist, weil

$$\frac{\partial H'''}{\partial s} = \frac{\partial H''}{\partial s} + \frac{\partial H''}{\partial Q_4}\frac{\partial Q_4}{\partial s} \neq \frac{\partial H''}{\partial s}$$

bzw.

$$\frac{\partial H'''}{\partial s} = \frac{\partial H''}{\partial s} + \frac{\partial H''}{\partial Q_3}\frac{\partial Q_3}{\partial s} \neq \frac{\partial H''}{\partial s},$$

wo s irgend eine der Größen P_2, P_3, P_4, Q_3 bzw. P_2, P_3, P_4, Q_4 bedeutet.

Obwohl wir jetzt die entsprechende Hamiltonsche Funktion der Bewegungsgleichungen des betrachteten Problems, welche durch Einsetzen des Wertes von Q_4 bzw. Q_3 aus Gleichung (29) in die Gleichungen (17a bis 17c') entstehen, nicht kennen, ist es dennoch möglich, in der Lösung fortzufahren, und zwar so, daß der Wert von Q_4 bzw. Q_3 aus der Gleichung (29) in Gleichung (30) eingesetzt wird, wodurch für die Energiekonstante W folgender Wert erhalten wird:

$$W = -\frac{m e^4 Z_2^{*2}}{2 P_2^2}, \tag{32}$$

wo Z_2^* durch die Formeln (31) gegeben ist.

Man kann also, wenigstens im Prinzip,

$$\left.\begin{aligned} \frac{P_3}{P_2} &= f\left(-2 W P_2^2, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3\right) \\ \text{bzw.}\qquad \frac{P_4}{P_2} &= g\left(-2 W P_2^2, \frac{P_3}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_4\right) \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

ausrechnen. Setzt man

$$P_i = \frac{\partial S}{\partial Q_i} (i = 2, 3, 4, 5),$$

so läßt sich Gleichung (32) separieren und man kann finden:

$$\left.\begin{aligned} J_3 &= \oint P_3 \, d Q_3 = \oint \frac{\partial S}{\partial Q_3} d Q_3 = \oint \frac{d S_3}{d Q_3} d Q_3 \\ \text{bzw.}\qquad J_4 &= \oint P_4 \, d Q_4 = \oint \frac{\partial S}{\partial Q_4} d Q_4 = \oint \frac{d S_4}{d Q_4} d Q_4, \end{aligned}\right\}, \tag{33a}$$

wo für P_3 bzw. P_4 die Werte (33) einzusetzen sind und wo

$$S = S_2(Q_2) + S_3(Q_3) + S_4(Q_4) + S_5(Q_5);$$

dabei wird Q_4 bzw. Q_3 als zyklische Koordinate betrachtet, der kanonisch ein konstanter Impuls P_4 bzw. P_3 zugeordnet ist. (Wiewohl Q_4 bzw. Q_3 als zyklische Koordinate angesehen wird, ist es mit Rücksicht darauf. daß gezeigt wurde, daß H''' nicht die Hamiltonsche Funktion des Problems darstellt, nicht richtig, die Größen $\frac{\partial H''}{\partial Q_4}$ und $\frac{\partial H''}{\partial Q_3}$ gleich Null zu setzen.) Aus den Gleichungen (33a) kann man die Energiekonstante W als Funktion von J_3, P_2, P_4, P_5 bzw. J_4, P_2, P_3, P_4 ausdrücken.

Damit ist gezeigt, daß es für den „singulären" Fall (siehe Abschnitt II) prinzipiell möglich ist, die Gesamtenergie des neutralen Heliumatoms in der Form

$$W = -\frac{m e^4 \hat{Z}^2}{2 P_2^2} \tag{34}$$

zu schreiben, wo

$$\hat{Z} = \bar{Z}\left(\frac{J_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \hat{Z} = \bar{Z}'\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{J_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}\right).$$

Nach den bisher benutzten Quantenregeln ist dann zu setzen

$$P_i = \frac{n_i h}{2\pi}, \quad J_k = n'_k h \ (i = 2, 3, 4, 5;\ k = 3, 4).$$

Wir sind also von den ursprünglichen zu den sogenannten Wirkungsvariablen

$$J_2 = 2\pi P_2, \quad J_3, \quad J_4 = 2\pi P_4, \quad J_5 = 2\pi P_5$$

bzw.

$$J_2 = 2\pi P_2, \quad J_3 = 2\pi P_3, \quad J_4, \quad J_5 = 2\pi P_5$$

übergegangen, mit deren Hilfe die Gesamtenergie des neutralen Heliumatoms (für den „singulären" Fall) die Form annimmt:

$$W = -\frac{2\pi^2 m e^4 \hat{Z}^2}{J_2^2}, \tag{35}$$

wo

$$\hat{Z} = \hat{Z}\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \hat{Z} = \hat{Z}'\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right). \tag{36}$$

Für jede Wirkungsvariable $J_k =$ konst ist schließlich der Wert $n_k h$ ($k = 2, 3, 4, 5$) einzusetzen.

V.

Die der Wirkungsvariablen J_k kanonisch konjugierte Winkelvariable sei w_k. In diesen Veränderlichen J_k und w_k drückt sich die Gesamtenergie in folgender Form aus[1]):

$$W = \sum_{k=2}^{5} J_k \dot{w}_k - \bar{L}, \tag{37}$$

wo $\bar{L}$ den zeitlichen Mittelwert der Lagrangeschen Funktion L und

$$L = T - V$$

die Differenz zwischen der kinetischen Energie T und der potentiellen V bedeutet. Dabei ist W und $\bar{L}$ eine Funktion der J_k allein; weiter gilt[2])

$$\dot{w}_k = \frac{\partial W}{\partial J_k} = \nu_k, \quad \dot{J}_k = 0. \tag{37a}$$

---

[1]) V. Trkal, Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 81, 1923, Formel (3); J. H. van Vleck, Phys. Rev. **22**, 547, 1923.

[2]) J. M. Burgers, Het atoommodel van Rutherford-Bohr, l. c. § 10, S. 43, Gl. (5); N. Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren, S. 40, Gl. (5), Braunschweig 1923.

Nach einem bekannten Satze, der von Jacobi herrührt, sind die zeitlichen Mittelwerte der kinetischen Energie und der Hälfte der negativen potentiellen Energie im Coulombschen Kraftfeld einander gleich[1]):

$$\overline{T} = -\tfrac{1}{2}\overline{V}.$$

Da

$$T + V = W,$$

wird

$$W = \overline{W} = \overline{T} + \overline{V}$$

und daher

$$W = \tfrac{1}{2}\overline{V} = -\overline{T}$$

sowie

$$\overline{L} = \overline{T} - \overline{V} = -\tfrac{3}{2}\overline{V} = 3\overline{T} = -3W. \tag{38}$$

Setzen wir $\overline{L}$ aus Gleichung (38) in Gleichung (37) ein, so wird[2])

$$\sum_{k=2}^{5} J_k \frac{\partial W}{\partial J_k} = -2W. \tag{39}$$

Man kann diese Gleichung als partielle Differentialgleichung erster Ordnung für W betrachten, die durch das folgende System gewöhnlicher Differentialgleichungen

$$\frac{dJ_2}{J_2} = \frac{dJ_3}{J_3} = \frac{dJ_4}{J_4} = \frac{dJ_5}{J_5} = \frac{dW}{-2W}$$

gelöst wird; seine „Hauptintegrale" sind

$$\frac{J_3}{J_2} = \text{const}, \quad \frac{J_4}{J_2} = \text{const}, \quad \frac{J_5}{J_2} = \text{const}, \quad W J_2^2 = \text{const},$$

und das allgemeine Integral der Gleichung (37) ergibt sich zu

$$W J_2^2 = F\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right),$$

wo F das Symbol einer willkürlichen Funktion ist, oder

$$W = \frac{1}{J_2^2} \cdot F\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right), \tag{40}$$

hat also dieselbe (allgemeinere) Form wie die Gesamtenergie des neutralen Heliumatoms für den „singulären" Fall nach Gleichung (35) und (36).

---

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924. Zusatz 5. S. 771, 772; M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, S. 165.

[2]) Siehe die Beziehung $2\overline{T} = \sum_{k=2}^{5} J_k \nu_k$ bei J. M. Burgers, l. c. § 16, S. 72, Formel (I); M. Born, l. c. S. 94, Formel (18).

Aus Gleichung (38) folgt

$$W = -\tfrac{1}{3}\overline{L}, \tag{41}$$

was, in Gleichung (39) eingesetzt, mit Rücksicht auf (37 a) gibt:

$$\sum_{k=2}^{5} J_k \nu_k = \tfrac{2}{3}\overline{L}. \tag{42}$$

Da W eine Funktion der J_k ($k = 2, 3, 4, 5$) allein ist, hat man

$$dW = \sum_{k=2}^{5} \frac{\partial W}{\partial J_k} dJ_k = \sum_{k=2}^{5} \nu_k dJ_k,$$

und mit Beachtung von Gleichung (41) ist

$$-\tfrac{1}{3} d\overline{L} = \sum_{k=2}^{5} \nu_k dJ_k. \tag{43}$$

Durch Differentiation von Gleichung (42) bekommt man

$$\tfrac{2}{3} d\overline{L} = \sum_{k=2}^{5} J_k d\nu_k + \sum_{k=2}^{5} \nu_k dJ_k; \tag{44}$$

subtrahiert man (43) von (44), so findet man

$$d\overline{L} = \sum_{k=2}^{5} J_k d\nu_k,$$

so daß, wenn $\overline{L}$ als Funktion der Größen ν_k allein betrachtet wird, sich ergibt:

$$J_k = \frac{\partial \overline{L}(\nu)}{\partial \nu_k}, \tag{45}$$

wo $\overline{L}(\nu)$ als Funktion der ν_k allein ausgedrückt ist; diese Gleichung bildet ein gewisses Gegenstück zur Gleichung (37 a):

$$\nu_k = \frac{\partial W}{\partial J_k}.$$

Mit Rücksicht auf (38) kann geschrieben werden

$$J_k = -3\frac{\partial W'}{\partial \nu_k}, \tag{46}$$

wobei W' die Gesamtenergie als Funktion der ν_k allein ausgedrückt, bedeutet.

VI.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen: Der „singuläre" Fall des Dreikörperproblems vom He-Typus, der dadurch gekennzeichnet ist, das Q_1 konstant ist, d. h. daß die Summe der Quadrate der Entfernungen

der beiden Elektronen vom Kern zu jeder Zeit konstant ist, liefert für die Gesamtenergie des neutralen Heliumatoms den Wert (35):

$$W = -\frac{2\pi^2 m e^4 \hat{Z}^2}{J_2^2},$$

wo

$$\left.\begin{array}{c}\hat{Z} = \hat{Z}\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \hat{Z} = \hat{Z}'\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right), \\ J_k = n_k h \quad (k = 2, 3, 4, 5)\end{array}\right\}$$

ist.

Die Gestalt dieser Funktionen ist weiter unten beschrieben.

Wir wollen jetzt das Resultat betrachten, das erhalten wird, wenn man auf demselben Wege, auf dem wir für das neutrale Heliumatom zu Gleichung (35) gelangt sind, das Wasserstoffatom behandelt. Der Ausdruck für die Gesamtenergie ist dann wieder (35), wo aber $\hat{Z}$ durch die Kernladungszahl $Z = 1$ ersetzt ist; dem „singulären" Fall entsprechen beim Wasserstoff die Kreisbahnen des Elektrons. In diesem Ausdruck hat man $J_2 = n_2 h$ zu setzen und kommt dadurch (für den Fall von Kreisbahnen) auf einen Wert der Gesamtenergie, der mit jenem für Ellipsenbahnen übereinstimmt.

Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, daß der Ausdruck (35) für die Gesamtenergie des Heliumatoms einen mit den experimentellen Resultaten übereinstimmenden Wert liefern könnte; um dies feststellen zu können, wäre es notwendig, zunächst tatsächlich die Differentiation der Funktion Z^* [Gleichung (2)] nach Q_2 auszuführen, das Resultat gleich Null zu setzen und nach Q_2 aufzulösen, wie es die Gleichung (14) andeutet. Der erhaltene Wert von Q_2 wäre dann in Gleichung (2) einzusetzen, wodurch man Z_1^* erhalten würde. Hierauf wären die in Abschnitt IV angegebenen Rechnungen mit diesem Z_1^* wirklich vorzunehmen. Beim Versuch, dies wirklich durchzuführen, stößt man aber bald auf beträchtliche Rechenschwierigkeiten, so daß man wahrscheinlich zu einer geeigneten Approximation wird greifen müssen.

Schließlich soll bemerkt werden, daß die drei kanonischen Transformationen des Abschnittes I nicht die einzigen sind, welche die ursprüngliche Hamiltonsche Funktion auf die Gestalt

$$H = \frac{1}{2m}\left(P_1^2 + \frac{P_2^2}{Q_1^2}\right) - \frac{e^2}{Q_1} F\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{k}{P_2}, Q_2, Q_3, Q_4\right)$$

bringen; viele andere erhält man durch Permutation der generalisierten Koordinaten x, y, z, u (und der ihnen konjugierten Impulse p_x, p_y, p_z, p_u).

Prag, Institut f. theoretische Physik d. tschechischen Karls-Universität.

Zur Theorie des Faradayeffektes.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 9. Februar 1926.)

Der Faradayeffekt setzt sich nach Dorfmann und Ladenburg zusammen aus einem diamagnetischen, von der Larmorpräzession herrührenden Anteil und einem paramagnetischen „Orientierungsanteil". Der letzte sowie der totale Effekt bestimmen sich durch einen zu den Atomen des betreffenden Körpers festen „gyrometrischen" Vektor (§ 1). Die Berechnung dieses Vektors wird auf Grund der Kramersschen Dispersionsformel ausgeführt, und zwar zuerst klassisch (§ 2 und 3) unter Berücksichtigung der Präzessionsdrehungen in der Bahnebene um die Atomachse und um die Richtung des Magnetfeldes, sodann quantentheoretisch (§ 4 und 5), wobei die das magnetische Rotationsvermögen bestimmenden Vektorkoeffizienten auf die Ladenburgschen Übergangsstärken zurückgeführt sind. Es ergibt sich dabei an Hand der Hönlschen Intensitätsformeln, daß zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie ein Gegensatz besteht, indem in der Quantentheorie die Berechnung eines zum Atom festen, seine optischen Eigenschaften beschreibenden Vektors ohne direkte Berücksichtigung des orientierenden Feldes zu ungenauen Resultaten führt. Zum Schluß wird die Größe des Faradayeffektes für Natrium und Thallium berechnet.

Einleitung. In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat R. Ladenburg[1]) den schon früher von J. Dorfmann[2]) ausgesprochenen Gedanken näher entwickelt, daß paramagnetische Substanzen einen Faradayeffekt (magnetische Drehung der Polarisationsebene) von anomaler Größe — und vielleicht auch Vorzeichen — aufweisen müssen. Dieser Gedanke gründet sich auf die anschauliche Vorstellung, daß ein im Magnetfeld orientiertes Atom bei Durchstrahlung mit zirkular polarisiertem Lichte, deren Wellennormale dem Felde parallel steht, verschieden stark auf Wellen von entgegengesetztem Drehungssinn reagieren soll, nämlich im allgemeinen stärker auf die Welle, deren Drehungssinn mit dem Rotationssinn des Leuchtelektrons zusammenfällt.

Ladenburg idealisiert diese Vorstellung, indem er annimmt, daß bei der Zerlegung eines linear polarisierten Strahles in zwei zirkular polarisierte, nur die letztgenannte Komponente fähig ist, die Elektronen in Mitschwingung zu bringen.

Der normale Faradayeffekt reduziert sich bekanntlich auf eine Larmorpräzession der Atome, die als eine direkte Wirkung des magnetischen Feldes betrachtet werden darf und für die diamagnetischen Eigenschaften der betreffenden Substanz maßgebend ist. Die von Dorfmann und

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 898, 1925.
[2]) Ebenda **17**, 93, 1923.

Ladenburg behauptete Anomalität scheint aber ein Effekt ganz anderer Art zu sein, bei welchem das Magnetfeld nur indirekt — als ein die Atome orientierender Faktor — auftritt. In dieser Hinsicht ist die Rolle des magnetischen Feldes ganz analog zu der Rolle des elektrischen Feldes bei dem elektro-optischen Kerreffekt. Beide Effekte hängen von dem Umstande ab, daß die Atome in optischer Hinsicht eine gewisse Asymmetrie besitzen. Wegen der ungeordneten Orientierung der verschiedenen Atome ist diese Asymmetrie unter gewöhnlichen Verhältnissen unbemerkbar. Sie tritt nur dann zum Vorschein, wenn irgend eine Ursache — elektrisches oder magnetisches Feld, mechanischer Zug usw. — die Atome (bzw. Moleküle) regelmäßig zu orientieren strebt. Diese Orientierung bewirkt gewöhnlich eine Doppelbrechung; eine solche Doppelbrechung haben wir z. B. beim Kerreffekte. Sie kann aber auch zu einem optischen Drehungsvermögen Anlaß geben. Dieses optische Drehungsvermögen (das sich von dem Drehungsvermögen natürlicher aktiver Körper dadurch unterscheidet, daß bei Umkehr der Lichtstrahlenrichtung der Drehungssinn unverändert bleibt, ebenso wie bei dem „normalen" Faradayeffekt, siehe unten) möchten wir als den Dorfmann-Ladenburgschen Effekt bezeichnen. Im Gegensatz zum normalen Faradayeffekt hängt er nicht mit der diamagnetischen, sondern mit den paramagnetischen Eigenschaften der betreffenden Substanz zusammen. In derjenigen Näherung, in der es möglich ist, die diamagnetischen Eigenschaften eines Körpers (oder Atoms) von den paramagnetischen zu trennen, kann man den Faradayeffekt als eine einfache Superposition des diamagnetischen[1]) und eines Dorfmann-Ladenburgschen Effekts betrachten.

Vom Standpunkt der klassischen Theorie gibt es gegen die erwähnte Möglichkeit offenbar keine Bedenken, und es fragt sich nur, ob und inwiefern die für das Auftreten des optischen Drehungsvermögens durch magnetische Orientierung erforderliche Asymmetrie der Atome tatsächlich stattfinden kann. — Um diese Asymmetrie von der gewöhnlichen, welche für die Doppelbrechung verantwortlich ist, zu unterscheiden, wollen wir sie im folgenden als „Gyrometrie" bezeichnen. Es sei bemerkt, daß bei den Oszillatoren mit quasielastisch gebundenen Elektronen, durch welche in der klassischen Dispersionstheorie die wirklichen Atome ersetzt werden, eine solche Gyrometrie ausgeschlossen ist, — auch wenn die Elektronen alle in demselben Sinn rotieren. In der Tat ist bei einem quasielastisch (auch anisotrop) gebundenen Teilchen die durch eine störende

[1]) Von der Anomalität der Larmorpräzession sehen wir hier ab.

äußere Kraft verursachte Zusatzbewegung von der ungestörten Bewegung ganz unabhängig (vgl. unten). Daraus braucht man aber nicht zu schließen, daß eine Gyrometrie auch bei allen anderen Atommodellen unmöglich ist. So liefert z. B. das klassische Oszillatormodell der Atome keine Erklärung des Starkeffektes, während auf Grund des Rutherfordschen Kernatommodells der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Lichtemission und Absorption verständlich, wenn auch nicht ohne die Quantentheorie berechenbar, wird (siehe § 3).

Gehen wir von der klassischen Theorie zur Quantentheorie über, so scheint die Möglichkeit, bei einem paramagnetischen Stoff den diamagnetischen Anteil seiner Suszeptibilität von dem „eigentlich“ paramagnetischen scharf zu trennen, kaum zulässig. Die neuere Entwicklung der Quantentheorie des Magnetismus hat nämlich gezeigt, daß das magnetische Moment eines Atoms sich aus Größen berechnen läßt, die zur Zeemanaufspaltung in Beziehung stehen und folglich von der durch das Magnetfeld verursachten Präzession abhängen[1]). Da andererseits diese Präzession den Faradayeffekt bestimmen soll, so muß der letztere — auch wenn es „anomal“ auskommt — als eine mit dem anomalen Zeemaneffekt unmittelbar verknüpfte Erscheinung betrachtet werden. Trotz dieses Sachverhaltes kann man — wie es im folgenden gezeigt wird — auch bei der konsequenten Anwendung der Quantentheorie den totalen Faradayeffekt für nicht zu starke Magnetfelder näherungsweise in zwei Teile zerlegen, deren einer dem gewöhnlichen „diamagnetischen“ Effekt, und der andere dem obenerwähnten Dorfmann-Ladenburgschen entspricht. Vergleicht man jedoch diesen zweiten Anteil mit dem Ergebnis einer ebenfalls quantentheoretischen Rechnung, bei welcher aber das magnetische Feld nur indirekt, als orientierender Faktor berücksichtigt wird, so findet man eine Diskrepanz, welche sich auf die Verminderung oder Vermehrung der die Orientierung bestimmenden (inneren) Quantenzahl um $^1/_2$ (in der Landéschen Normierung) reduziert, also von einer in der „klassischen Quantentheorie“ schon üblichen Art ist, und nur im Grenzfalle großer Quantenzahlen verschwindet.

§ 1. Optische Theorie. Das optische Verhalten eines Atoms (oder Moleküls) wird bekanntlich durch die Komponenten seines Polarisationstensors bestimmt, d. h. die neun Größen

$$\alpha_{jk}\,(j, k = 1,\ 2,\ 3),$$

[1]) Es sei bemerkt, daß die magnetische Energie eines Atoms nichts anderes als die zusätzliche kinetische Energie seiner — normalen oder anomalen — Larmorpräzession ist.

welche die Komponenten $E_k e^{2\pi i\nu t}$ einer äußeren harmonisch schwingenden elektrischen Kraft mit den Komponenten des durch diese Kraft induzierten und mit ihr kohärent schwingenden elektrischen Moments $p_j e^{2\pi i\nu t}$ durch die Gleichungen

$$p_j = \sum_{k=1}^{3} \alpha_{jk} E_k \tag{1}$$

verknüpfen. Dabei beziehen sich die Indizes j, k auf die Achsen X_1, X_2, X_3 eines zum Atom festorientierten Koordinatensystems, das wir im folgenden als rechtwinklig und „rechtsschraubig" voraussetzen werden. Die Amplituden-Komponenten E_k und p_j sind im allgemeinen (für elliptisch polarisierte Schwingungen) komplexe Größen. Was die Größen α_{jk} anbetrifft, so können sie im allgemeinen auch komplex sein und müssen dabei der Hermiteschen Bedingung

$$\alpha_{kj} = \alpha^*_{jk} \tag{2}$$

(wo A^* eine zu A komplex konjugierte Größe bedeutet) genügen[1]. Zerlegen wir die Größe α_{jk} in ihre reellen und imaginären Teile

$$\alpha_{jk} = \beta_{jk} + i\gamma_{jk} \quad (i = \sqrt{-1}),$$

so folgt aus (2), daß der erste einen symmetrischen Tensor,

$$\beta_{kj} = \beta_{jk} = \tfrac{1}{2}(\alpha_{jk} + \alpha^*_{jk}), \tag{2a}$$

und der zweite einen antimetrischen

$$\gamma_{kj} = -\gamma_{jk} = \tfrac{1}{2}(\alpha_{kj} - \alpha^*_{jk}), \tag{2b}$$

bilden.

Setzt man

$$\gamma_{23} = g_1, \gamma_{31} = g_2, \gamma_{12} = g_3, \tag{2c}$$

so kann man statt des Tensors γ_{jk} den ihm äquivalenten Vektor $\mathfrak{g}$ mit den Komponenten g_1, g_2, g_3 einführen.

Dabei läßt sich (1) folgendermaßen schreiben:

$$\mathfrak{p} = \beta\mathfrak{E} + i[\mathfrak{E}\mathfrak{g}], \tag{3}$$

wo der erste Term der rechten Seite das Produkt des symmetrischen Tensors β mit dem Vektor $\mathfrak{E}$ bedeutet. In der Dispersionstheorie ist es üblich, nur die durch diesen Term dargestellte Polarisation zu berücksichtigen, also $\mathfrak{g} = 0$ zu setzen[2]. Betrachtet man einen homogenen Körper, welcher N gleichorientierte Atome der betreffenden Sorte

[1] Sofern keine Dämpfung vorhanden ist, was im folgenden immer vorausgesetzt wird.

[2] Die vollständige Behandlung der Dispersionstheorie mit Berücksichtigung des Vektors $\mathfrak{g}$ findet man z. B. bei M. Born, „Atomtheorie des festen Zustandes" (siehe besonders § 22 über die optische Aktivität).

pro Volumeneinheit enthält, so bekommt man, wenn die Koordinatenachsen $X_1 X_2 X_3$ mit den Symmetrieachsen des Tensors β zusammenfallen und der Vektor $\mathfrak{E}$ einer dieser Achsen parallel schwingt, drei Hauptbrechungskoeffizienten n_1, n_2, n_3 nach der bekannten Formel:

$$\frac{3}{4\pi}\frac{n_j^2 - 1}{n_j^2 + 2} = N\beta_{jj}. \tag{4}$$

Dieses Ergebnis entspricht einer durch die Orientierung bedingten Doppelbrechung. Bei regelloser Orientierung der Atome verschwindet diese Doppelbrechung und der Brechungskoeffizient nimmt den durch

$$\frac{3}{4\pi}\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^3 + 2} = \frac{1}{3}N(\beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33}) \tag{4a}$$

bestimmten Mittelwert an.

Ist der Vektor $\mathfrak{g}$ von Null verschieden, so bekommen wir im Falle einer ebenen Lichtwelle, die sich in der Richtung der X_3-Achse fortpflanzt ($E_3 = 0$), nach (3)

$$p_1 = \beta_{11}E_1 + i g_3 E_2, \quad p_2 = \beta_{22}E_2 - i g_3 E_1.$$

Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß $\beta_{11} = \beta_{22}$ ist, d. h. daß der „Doppelbrechungstensor“ β eine Rotationssymmetrie um die Lichtstrahlenrichtung besitzt. Dann folgt aus der obigen Gleichung

$$p_1 \pm i p_2 = \beta_{11}(E_1 \pm i E_2) \pm i g_3 (E_1 \pm i E_2)$$

und dementsprechend

$$\frac{3}{4\pi}\left(\frac{n_+^2 - 1}{n_+^2 + 2} - \frac{n_-^2 - 1}{n_-^2 + 2}\right) = 2 g_3 N. \tag{5}$$

Dabei bedeuten n_+ und n_- die Brechungskoeffizienten für zwei in entgegengesetzten Richtungen zirkular polarisierten Wellen; nämlich n_+ entspricht einem Drehungssinn von X_1 nach X_2 ($E_2 = -iE_1$), und n_- dem umgekehrten Drehungssinn ($E_2 = iE_1$). Im Falle eines gasförmigen Körpers vereinfacht sich (5) zu

$$\Delta n = n_+ - n_- = 4\pi g_3 N. \tag{5a}$$

Die Polarisationsebene einer linear schwingenden Welle wird also um den Betrag

$$\chi = \frac{2\pi}{\lambda_0}(n_+ - n_-) = \frac{8\pi^2 g_3 N}{\lambda_0} \tag{5b}$$

pro Längeneinheit gedreht (wo λ_0 die Wellenlänge im Vakuum bedeutet), und zwar in einem Sinne, der durch die longitudinale Komponente des Vektors $\mathfrak{g}$ nach der Rechtsschraubenregel bestimmt ist: dieser Sinn ist

unabhängig davon, ob die Welle sich längs der positiven oder negativen X_3-Achse fortpflanzt.

Das Rotationsvermögen der betrachteten Substanz wird also vollständig durch den mit seinen Atomen gebundenen Vektor $\mathfrak{g}$ charakterisiert, den wir aus diesem Grunde im folgenden als gyrometrischen Vektor bezeichnen werden [1]).

Sind die Atome nur teilweise orientiert, aber derart, daß ihre Verteilung zur Lichtstrahlenrichtung symmetrisch bleibt — was bei einem longitudinalen Magnetfeld tatsächlich geschieht —, so spielen die Doppelbrechungserscheinungen keine Rolle und Gleichung (5) bleibt gültig, wenn wir g_3 durch den entsprechenden „gewichteten" Mittelwert $[\bar{g}_3]$ ersetzen. Es scheint dabei von vornherein klar zu sein, daß $[\bar{g}_3] = g\,[\overline{\cos\theta}]$, wo $[\overline{\cos\theta}]$ der gewichtete Mittelwert von $\cos\theta$ (θ = Winkel zwischen $\mathfrak{g}$ und den magnetischen Kraftlinien) für verschiedene Atome bedeutet. Diese Beziehung setzt aber die Gleichheit von g für alle Atome, unabhängig von ihrer Orientierung im Magnetfeld, voraus. Wie wir schon oben behauptet haben (siehe Einleitung), scheint eine solche Voraussetzung unzulässig, vom Standpunkt einer konsequenten quantentheoretischen Behandlung der betrachteten Frage aus. Es ist also im allgemeinen

$$\varDelta n = 4\pi N[\bar{g}_H]. \tag{6}$$

Sehen wir von der Wirkung des Magnetfeldes auf die absolute Größe von $\mathfrak{g}$ ab, so bekommen wir statt (6)

$$\varDelta n = 4\pi N g\,[\overline{\cos\theta}] = 4\pi N g\,\frac{\mu H}{k T}\,\overline{\cos^2\theta}, \tag{6 a}$$

wo $\overline{\cos^2\theta}$ den ungewichteten Mittelwert von $\cos^2\theta$ für alle möglichen Orientierungen, H die magnetische Feldstärke (die genügend schwach vorausgesetzt wird), μ das magnetische Moment eines Atoms und T die absolute Temperatur bedeuten. Gleichung (6a) entspricht dem Dorfmann-Ladenburgschen Effekt in einer klassischen oder „halbklassischen" Fassung.

Es sei daran erinnert, daß nach der klassischen Theorie der „normale" Faradayeffekt sich in dem einfachsten Falle von Ersatzatomen mit einem quasielastisch und isotrop gebundenen Elektron (Ladung e, Masse m) auf Grund der folgenden Bewegungsgleichung bestimmt:

$$\frac{d^2\mathfrak{p}}{dt} + 4\pi^2\nu_0^2\,\mathfrak{p} = \frac{e^2}{m}\,\mathfrak{E} + \frac{e}{c\,m}\left[\frac{d\mathfrak{p}}{dt}\,\mathfrak{H}\right]$$

[1]) Bei Born (l. c.) wird der entsprechende sich auf die Volumeneinheit eines Körpers beziehende Vektor als Gyration bezeichnet.



oder, da $\mathfrak{E} \sim e^{2\pi i \nu t}$ ist,

$$4\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2)\,\mathfrak{p} + \frac{2\pi i \nu e}{cm}[\mathfrak{H}\,\mathfrak{p}] = \frac{e^2}{m}\mathfrak{E}.$$

Setzt man in das Vektorprodukt $[\mathfrak{H}\,\mathfrak{p}]$ für $\mathfrak{p}$ den sich bei $H = 0$ ergebenden Ausdruck ein, so wird in erster Näherung:

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2\,\mathfrak{E}}{4\pi^2 m(\nu_0^2 - \nu^2)} + \frac{2\pi i \nu e^3}{cm^2\, 16\pi^4(\nu_0^2 - \nu^2)^2}[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}].$$

Diese Formel stimmt mit der allgemeinen Formel (3) überein, wenn man $\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33} = \frac{e^2}{4\pi^2 m(\nu_0^2 - \nu^2)}$ und

$$\mathfrak{g} = \frac{\nu e^3\,\mathfrak{H}}{8\pi^3 c m^2(\nu_0^2 - \nu^2)^2} \tag{6 b}$$

setzt. Der absolute Betrag von $\mathfrak{g}$ ist also gleich

$$g = 2\beta_{11}\frac{\nu\nu_H}{\nu_0^2 - \nu^2}, \tag{6 c}$$

wo $\nu_H = \frac{eH}{4\pi mc}$ die Frequenz der Larmorpräzession bedeutet.

Den totalen Faradayeffekt könnte man also, nach der klassischen Theorie, als eine Summe des dieser Präzession entsprechenden Effektes und des Orientierungseffektes (6 a) darstellen.

§ 2. Berechnung des gyrometrischen Vektors nach der klassischen Theorie. Unsere Aufgabe — die magnetische Drehung der Polarisationsebene zu bestimmen — reduziert sich, nach der vorangehenden, auf die Berechnung des Vektors $\mathfrak{g}$ für ein Atom der betreffenden Substanz, bei Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes. Diese Berechnung geschieht am einfachsten mittels der bekannten Formel der Kramersschen Dispersionstheorie [1]).

Wir wollen zunächst die Rechnung auf Grund der klassischen Theorie ausführen, um die mechanische Bedeutung des „gyrometrischen" Vektors aufzuklären, und erst nachher zur Quantentheorie übergehen.

Betrachtet man das Atom als ein nichtentartetes System mit f Freiheitsgraden, dessen elektrisches Moment, bei Fehlen eines äußeren elektrischen Feldes, sich durch die f-fache Fouriersche Reihe

$$\mathfrak{p}_0 = \frac{1}{2}\sum_{-\infty}^{+\infty}\mathfrak{C}_{\tau_1\tau_2\ldots\tau_f}\, e^{2\pi i(\tau_1\omega_1 + \cdots + \tau_f\omega_f)t}$$

---

[1]) Kramers und Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925. Siehe auch Van Vleck, Phys. Rev. **24**, 347, 1924.

darstellen läßt, so wird das durch eine elektrische Welle von der Frequenz ν und der (komplexen) Amplitude $\mathfrak{E}$ induzierte elektrische Moment — oder genauer der mit der Welle kohärente Anteil dieses Moments — nach der klassischen Theorie gleich

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{4} \sum_{-\infty}^{+\infty} \left(\tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \cdots + \tau_f \frac{\partial}{\partial J_f}\right)\left(\frac{\mathfrak{C}_{\tau_1, \ldots, \tau_f}(\mathfrak{E}\,\mathfrak{C}_{-\tau_1 \cdots - \tau_f})}{(\tau_1 \omega_1 + \cdots + \tau_f \omega_f) - \nu}\right), \quad (7)$$

wo $J_1, \ldots, J_f$ die zu den Winkelvariablen $w_1 = \omega_1 t + \delta_1$, $w_f = \omega_f t + \delta_f$ konjugierten Wirkungsvariablen sind. Wegen der Beziehung

$$\mathfrak{C}_{-\tau_1, \ldots, -\tau_f} = \mathfrak{C}^*_{\tau_1, \ldots, \tau_f},$$

welche die Realität von $\mathfrak{p}_0$ ausdrückt, kann man (7) auch in der Gestalt schreiben

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{4} \sum_{\omega > 0} \frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{\mathfrak{C}\,(\mathfrak{E}\,\mathfrak{C}^*)}{\omega - \nu} + \frac{\mathfrak{C}^*\,(\mathfrak{E}\,\mathfrak{C})}{\omega + \nu}\right), \quad (7\,a)$$

mit den Abkürzungen

$$\frac{\partial}{\partial J} = \tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \cdots + \tau_f \frac{\partial}{\partial J_f}, \quad \omega = \tau_1 \omega_1 + \cdots + \tau_f \omega_f$$

und unter Weglassung der Indizes $\tau_1, \ldots, \tau_f$ bei den Fourierkoeffizienten $\mathfrak{C}_{\tau_1, \ldots, \tau_f}$. Zerlegt man (7 a) nach den Koordinatenachsen $X_1 X_2 X_3$, so bekommt man drei Gleichungen von der Form (1) mit

$$\alpha_{jk} = \frac{1}{4} \sum_{\omega > 0} \frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{C_j C_k^*}{\omega - \nu} + \frac{C_j^* C_k}{\omega + \nu}\right). \quad (8)$$

Daraus folgt, nach (2 a) und (2 b),

$$\beta_{jk} = \frac{1}{4} \sum_{\omega > 0} \frac{\partial}{\partial J} \frac{\omega}{\omega^2 - \nu^2} (C_j C_k^* + C_j^* C_k), \quad (8\,a)$$

$$i \gamma_{jk} = \frac{1}{4} \sum_{\omega > 0} \frac{\partial}{\partial J} \frac{\nu}{\omega^2 - \nu^2} (C_j C_k^* - C_j^* C_k), \quad (8\,b)$$

d. h. nach (2 c)

$$i \mathfrak{g} = \frac{1}{4} \nu \sum_{\omega > 0} \frac{\partial}{\partial J} \frac{[\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^*]}{\omega^2 - \nu^2}. \quad (8\,c)$$

Betrachten wir den Fall, daß es im Atom nur ein „Leuchtelektron" gibt, welches für die Dispersionserscheinungen verantwortlich ist. Dann kann man offenbar $\mathfrak{p} = e\,\mathfrak{r}$ setzen, wo $\mathfrak{r}$ den Radiusvektor dieses Elektrons bedeutet; nach der oben angeführten Reihe für $\mathfrak{p}_0$,

$$\mathfrak{r} = \frac{1}{2} \sum_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{R}_{\tau_1, \ldots, \tau_f} e^{2 \pi i (\tau_1 \omega_1 + \cdots + \tau_f \omega_f) +} \equiv \frac{1}{2} \sum_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{R}\, e^{2 \pi i \omega t}, \quad (9)$$

wo $\mathfrak{R} = \dfrac{\mathfrak{C}}{e}$ ist.

Setzen wir $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}' - i\mathfrak{R}''$, wo $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$ zwei **reelle** Vektoren bedeuten, so wird

$$\frac{1}{2}\left(\mathfrak{R} e^{i\omega t} + \mathfrak{R}^* e^{-i\omega t}\right) = \mathfrak{R}' \cos \omega t + \mathfrak{R}'' \sin \omega t. \tag{9a}$$

Jedes Paar von komplex konjugierten Gliedern in (10) stellt also eine elliptische harmonische Schwingung dar; $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$ sind zwei konjugierte Halbmesser der entsprechenden Ellipse; der Rotationssinn ist von $\mathfrak{R}'$ nach $\mathfrak{R}''$. Diese elliptische Schwingung kann man sich als aus zwei Kreisschwingungen mit entgegengesetzten Drehungssinnen zusammengesetzt denken; stehen die Vektoren $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$ senkrecht zueinander — was offenbar ohne Beschränkung der Allgemeinheit immer angenommen werden darf[1] —, so sind die Radien dieser Kreisschwingungen gleich $\varrho' = \frac{R' + R''}{2}$ (Drehungssinn von $\mathfrak{R}'$ nach $\mathfrak{R}''$) und $\varrho' = \frac{|R' - R''|}{2}$ (Drehungssinn von $\mathfrak{R}''$ nach $\mathfrak{R}'$).

Das Vektorprodukt von $\mathfrak{R}$ mit $\mathfrak{R}^*$ ist gleich

$$[\mathfrak{R}\mathfrak{R}^*] = [\mathfrak{R}' - i\mathfrak{R}'', \quad \mathfrak{R}' + i\mathfrak{R}''] = 2i[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']. \tag{9b}$$

Daraus folgt $[\mathfrak{C}\mathfrak{C}^*] = 2ie^2[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']$ und nach (8c)

$$\mathfrak{g} = \frac{e^2 \nu}{2} \sum_{\omega > \infty} \frac{\partial}{\partial J} \frac{[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']}{\omega^2 - \nu^2}. \tag{10}$$

Es sei bemerkt, daß der Vektor $[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']$ dem Flächeninhalt der durch $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$ definierten Ellipse proportional ist. Multipliziert man ihn mit $2\pi\omega m$, so bekommt man den der Frequenz ω entsprechenden Anteil des Drehimpulses des Elektrons — oder genauer seines zeitlichen Mittelwertes, wenn er nicht konstant bleibt[2] —

$$\mathfrak{M} = m\left[\mathfrak{r}\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right] = -\frac{2\pi i m}{4}\sum_{-\infty}^{+\infty} \omega[\mathfrak{R}\mathfrak{R}^*] = 2\pi m \sum_{\omega>0} \omega[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}''].$$

Bezeichnen wir diesen Anteil mit $\mathfrak{M}_\omega$ $(= 2\pi\omega[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}''])$, so kann man die obige Formel für $\mathfrak{g}$ folgendermaßen umschreiben:

$$\mathfrak{g} = \frac{e^2}{4\pi m} \sum_{\omega>0} \frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{\nu}{\omega}\frac{\mathfrak{M}_\omega}{\omega^2 - \nu^2}\right). \tag{10a}$$

Aus diesen Formeln folgt, daß die rein **linearen** Komponenten in der Fourierzerlegung der Elektronenbewegung, unter der Voraussetzung des unentarteten Charakters des betrachteten Systems, keinen Beitrag zum gyro-

[1] Da in $\mathfrak{R}$ ein unbestimmter Phasenfaktor bleibt.

[2] Dabei wird selbstverständlich nur die ungestörte Bewegung des Elektrons (bei fehlendem Wellenfeld) betrachtet.

metrischen Vektor geben; der Beitrag der anderen Komponenten, die sich aus zwei zirkularen Schwingungen mit verschiedenen Radien (ϱ' bzw. ϱ'') zusammensetzen, ist proportional der Differenz der Quadrate dieser Radien, da bei $\mathfrak{R}' \perp \mathfrak{R}''$

$$|[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']| = \mathfrak{R}'\mathfrak{R}'' = (\varrho' + \varrho'')|\varrho' - \varrho''| = |\varrho'^2 - \varrho''^2|. \quad (10\,b)$$

Führt man also zwei Einheitsvektoren $\mathfrak{k}'$ und $\mathfrak{k}''$ ein, die senkrecht zur Drehungsebene dieser zirkularen Schwingungen nach der Rechtsschraubenregel gerichtet sind, so kann man den Vektor $[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']$ in (10) folgendermaßen darstellen:

$$[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}''] = \mathfrak{k}'\varrho'^2 + \mathfrak{k}''\varrho''^2 = \mathfrak{k}'(\varrho'^2 - \varrho''^2). \quad (10\,c)$$

§ 3. Anwendung der klassischen Formel auf die wichtigsten Fälle der gestörten Keplerbewegung. Die Bewegung des Leuchtelektrons kann im allgemeinen aufgefaßt werden als eine Superposition einer periodischen ebenen Bewegung, einer Präzession der geschlossenen Bahnkurve in der Bahnebene, einer (gewöhnlich viel langsameren) Präzession der Bahnebene um die Atomachse, d. h. um die Richtung des resultierenden Drehimpulses (Rumpfpräzession), und einer noch langsameren Präzession der Atomachse um die Richtung des, als schwach vorausgesetzten, magnetischen Feldes (Larmorpräzession). Im Falle eines Wasserstoffatoms oder eines genügend starken Magnetfeldes — also bei Fehlen oder Unwirksamkeit des Atomrumpfes —, kann man die Atomachse (sofern nur die Bewegung des Leuchtelektrons berücksichtigt wird) mit der Bahnnormale identifizieren: es bleibt dann nebst der Präzession in der Bahnebene nur die Larmorpräzession übrig.

Wir werden zunächst diesen einfachen Fall betrachten. Dabei werden wir die Bewegung des Elektrons durch die üblichen Winkel- und Wirkungsvariablen charakterisieren. Es seien nämlich $2\pi w_1$ die mittlere Anomalie der periodischen Bewegung (welche keine Keplerbewegung sein kann), $2\pi w_2$ der Abstand des Perihels vom aufsteigenden Knoten, $2\pi w_3$ die Knotenlänge, und J_1, J_2, J_3 die zu w_1, w_2, w_3 konjugierten Wirkungsvariablen, also $J_2/2\pi$ der Betrag des Drehimpulses des Elektrons, und $J_3/2\pi$ die Projektion dieses Drehimpulses auf die Feldrichtung.

Die Präzessionsfrequenzen $\omega_2 = \frac{d w_2}{dt}$ und $\omega_3 = \frac{d w_3}{dt}$ können als klein im Vergleich mit der Frequenz $\omega_1 = \frac{d w_1}{dt}$ der periodischen („ungestörten") Bewegung angesehen werden. Diese letzte Frequenz werde als positiv vorausgesetzt. Dann können die Zahlen τ_1, τ_2, τ_3 in

(10) wegen der Bedingung $\omega = \tau_1 \omega_1 + \tau_2 \omega_2 + \tau_3 \omega_3 > 0$ und wegen der Gleichförmigkeit der beiden Präzessionsdrehungen nur die folgenden Werte annehmen:

$$\tau_1 = 1, 2, 3, \ldots; \quad \tau_2 = \pm 1; \quad \tau_3 = \pm 1, 0.$$

a) Wir wollen zunächst von der Präzession der Bahnebene ganz absehen, also $\omega_3 = 0$ und $J_3 = J_2$ setzen. Es scheint nun fraglich, ob in diesem Falle, welcher einer einfachen Entartung entspricht, die Formel (7) und die nachfolgenden Formeln für $\mathfrak{g}$ noch gültig bleiben können. Es ist aber, wie bekannt, wohl möglich, eine ebene unperiodische Bewegung als ein unentartetes zweidimensionales mechanisches Problem zu behandeln. Wir können dann auch zum Grenzfall einer periodischen ebenen Bewegung übergehen (doppelte Entartung des dreidimensionalen Problems), indem wir in den allgemeinen Gleichungen des unentarteten Problems einfach $\omega_2 = 0$ ($w_2 =$ const) setzen.

Wir nehmen an, daß die periodische Bewegung, welche der Winkelvariable w_1 (bei festgehaltenem w_2) entspricht, eine Symmetrieachse besitzt, wie es tatsächlich bei der Keplerbewegung und in allen anderen physikaisch wichtigen Fällen geschieht. Bezeichnen wir die Komponente des Radiusvektors $\mathfrak{r}$ auf dieser Achse durch ξ und die dazu senkrechte Komponente (in der Bahnebene) durch η, so kann man offenbar setzen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \sum_{\tau_1=0}^{\infty} a_{\tau_1} \cos 2\pi \tau_1 \omega_1 t, \\ \eta &= \sum_{\tau_1=0}^{\infty} b_{\tau_1} \sin 2\pi \tau_1 \omega_1 t. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die harmonische Komponente der betrachteten Bewegung, welche der Frequenz $\tau_1 \omega_1$ entspricht, kann man ferner in zwei Kreisschwingungen zerlegen, mit den Radien

$$\varrho_{\tau_1, 1} = \frac{a_{\tau_1} + b_{\tau_1}}{2} \quad \text{und} \quad \varrho_{\tau_1, -1} = \frac{a_{\tau_1} - b_{\tau_1}}{2}. \tag{11a}$$

Die tatsächlich durch die Präzession gestörte Bewegung ergibt sich einfach dadurch, daß man die Frequenz einer dieser Kreisschwingungen um ω_2 vergrößert und die der anderen vermindert [1]). Nach der allgemeinen Formel (9), welche im betrachteten Falle die Gestalt

$$\mathfrak{r} = \frac{1}{2} \sum_{\tau_1=-\infty}^{+\infty} \left(\mathfrak{R}_{\tau_1, 1}\, e^{2\pi i (\tau_1 \omega_1 + \omega_2) t} + \mathfrak{R}_{\tau_1, -1}\, e^{2\pi i (\tau_1 \omega_1 - \omega_2) t}\right) \tag{11b}$$

[1]) Dabei braucht ω_2 nicht notwendig positiv zu sein, d. h. der Sinn der Präzessionsdrehung braucht nicht mit dem Umdrehungssinn des Elektrons übereinzustimmen; tatsächlich aber fällt, wie bekannt, ω_2 immer positiv aus.

oder

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{R}_0 + \sum_{\tau_1 > 0} \{[\mathfrak{R}'_{\tau_1, 1} \cos 2\pi(\tau_1 \omega_1 + \omega_2)t + \mathfrak{R}''_{\tau_1, 1} \sin 2\pi(\tau_1 \omega_1 + \omega_2)t] + [\mathfrak{R}'_{\tau_1, -1} \cos 2\pi(\tau_1 \omega_1 - \omega_2)t + \mathfrak{R}''_{\tau_1, -1} \sin 2\pi(\tau_1 \omega_1 - \omega_2)t]\}$$

annimmt (wo $\mathfrak{R}_0$ die für uns eine belanglose $\tau_1 = 0$ entsprechende Komponente von $\mathfrak{r}$ bedeutet), haben wir also nach (10c) (da einer der beiden Radien ϱ' und ϱ'' verschwindet)

$$[\mathfrak{R}'_{\tau_1, 1} \mathfrak{R}''_{\tau_1, 1}] = \mathfrak{k} \varrho^2_{\tau_1, 1}, \quad [\mathfrak{R}'_{\tau_1, -1} \mathfrak{R}''_{\tau_1, -1}] = -\mathfrak{k} \varrho^2_{\tau_1, -1}, \tag{11c}$$

wo $\mathfrak{k}$ einen Einheitsvektor in der Richtung des Drehimpulses bedeutet; dabei wird vorausgesetzt, daß die Kreisschwingung mit dem Radius $\varrho_{\tau, 1}$ sich im positiven Sinne, d. h. im Sinne der resultierenden Umdrehung des Elektrons auf seiner Bahn, vollzieht. Im umgekehrten Falle müssen die rechten Seiten der Formeln (11c) umgetauscht werden. Es sei bemerkt, daß man diese beiden Fälle durch die Gleichheit bzw. Ungleichheit der Vorzeichen der Fourierkoeffizienten a_{τ_1}, b_{τ_1} kennzeichnen kann.

Denkt man sich den Vektor $\mathfrak{g}$ in eine Reihe zerlegt, deren einzelne Glieder den verschiedenen Werten von τ_1 entsprechen:

$$\mathfrak{g} = \sum_{\tau_1 = 1}^{\infty} \mathfrak{g}_{\tau_1}, \tag{12}$$

so bekommt man nach (10), (11b) und (11a)

$$\mathfrak{g}_{\tau_1} = \pm \mathfrak{k} \frac{e^2 \nu}{8} \left\{ \left(\tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \frac{\partial}{\partial J_2} \right) \frac{(a_{\tau_1} \pm b_{\tau_1})^2}{(\tau_1 \omega_1 + \omega_2)^2 - \nu^2} - \left(\tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} - \frac{\partial}{\partial J_2} \right) \frac{(a_{\tau_1} \pm b_{\tau_1})^2}{(\tau_1 \omega_1 - \omega_2)^2 - \nu^2} \right\}, \tag{12a}$$

wo das $+$-Zeichen für den ersten und das $-$-Zeichen für den zweiten der oben erwähnten Fälle gelten soll.

Für sehr kleine Präzessionsgeschwindigkeiten nimmt diese Formel, wenn annäherungsweise $\omega_2 = 0$ gesetzt wird, die folgende Gestalt

$$\mathfrak{g}_{\tau_1} = \mathfrak{k} \frac{e^2 \nu}{8} \left(\tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} \frac{2 a_{\tau_1} b_{\tau_1}}{(\tau_1 \omega_1)^2 - \nu^2} \pm \frac{\partial}{\partial J_2} \frac{a^2_{\tau_1} + b^2_{\tau_1}}{(\tau_1 \omega_1)^2 - \nu^2} \right) \tag{12b}$$

an. Man sieht aus diesen Formeln, daß bei einer ebenen Bewegung des Leuchtelektrons der gyrometrische Vektor senkrecht zur Bahnebene, d. h. parallel zum Drehimpuls steht [wie es schon aus der allgemeinen Formel (10a) hervorgeht].

Im Falle eines „klassischen Oszillators", d. h. eines quasielastisch gebundenen Elektrons, sind die Koeffizienten a_{τ_1} und b_{τ_1} nur bei $\tau_1 = 1$

von Null verschieden. Dabei drücken sich die Energie W und der Drehimpuls M bekanntlich folgendermaßen aus:

$$W = 2\pi^2 m \omega_1^2 (a_1^2 + b_1^2) = J_1 \omega_1,$$
$$M = 2\pi m \omega_1 a_1 b_1 = \frac{J_2}{2\pi}.$$

Es wird also nach (12b), da ω_1 von J_1 und J_2 unabhängig ist,

$$\mathfrak{g} = \frac{e^2}{8\pi^2 m} \frac{\nu}{\omega_1} \frac{1}{\omega_1^2 - \nu^2} \left(\frac{\partial J_2}{\partial J_1} \pm \frac{\partial J_1}{\partial J_2}\right) = 0,$$

wie selbstverständlich zu erwarten war[1]).

Im Falle der (ungestörten) Keplerbewegung ist

$$\left.\begin{aligned} a_\tau &= \frac{a}{\tau}\left(I_{\tau-1}(\tau\varepsilon) - I_{\tau+1}(\tau\varepsilon)\right) \\ b_\tau &= \frac{a\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\tau}\left(I_{\tau-1}(\tau\varepsilon) + I_{\tau+1}(\tau\varepsilon)\right) \end{aligned}\right\}, \tag{13}$$

wo a die große Halbachse und ε die Exzentrizität bedeuten; es gilt ferner

$$a = \frac{J_1^2}{4\pi^2 m Z e^2}, \quad \omega_1 = \frac{4\pi^2 m Z^2 e^4}{J_1^3}, \quad \varepsilon = \sqrt{1 - \frac{J_2^2}{J_1^2}}. \tag{13a}$$

In diesem Falle bleibt, wie leicht einzusehen, $\mathfrak{g}$ von Null verschieden, solange $\varepsilon < 1$ ist. Mit zunehmendem ε fällt $\mathfrak{g}$ ab. Für sehr kleine Werte von ε, also für den Grenzfall einer fast zirkularen Bewegung, läßt sich $\mathfrak{g}$ leicht berechnen. Man kommt am einfachsten zum Ziele, wenn man neben J_1, ε anstatt von J_2 als zweite unabhängige Variable einführt. Setzt man dabei, wenn Größen zweiter Ordnung in ε weggelassen sind,

$$\left(\frac{\partial}{\partial J_2}\right)_{J_1} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial J_2}\right)_{J_1} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \cong -\frac{1}{J_1 \varepsilon}\left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon}\right)_{J_1}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial J_1}\right)_{J_2} \cong \left(\frac{\partial}{\partial J_1}\right)_\varepsilon + \frac{1}{J_1 \varepsilon}\left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon}\right)_{J_1}$$

und berücksichtigt die Glieder erster und zweiter Ordnung in der Reihenentwicklung der Besselschen Funktionen

$$I_0(x) = 1 - \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{2!} + \cdots, \quad I_1(x) = \frac{x}{2} - \cdots, \quad I_2(x) = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{2!} - \cdots,$$

so wird, mit $\sqrt{1-\varepsilon^2} \cong 1 - \frac{1}{2}\varepsilon^2$, nach einer einfachen Rechnung[2])

$$\mathfrak{g} = \mp \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{\nu}{\omega} \frac{1}{\omega^2 - \nu^2}\left(1 + \frac{3}{2} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \nu^2}\right). \tag{13b}$$

[1]) Bei einem isotrop gebundenen Elektron reduziert sich der Polarisationstensor α_{ik} auf ein Skalar ($\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$), so daß $\alpha_{jk} = 0$, wenn $j \neq k$ ist.

[2]) An Hand der Formel (12a), wobei nur das erste Glied ($\tau_1 = 1$) zu berücksichtigen ist.

Der gyrometrische Vektor ist also in diesem Falle von Null verschieden; bei $\nu < \omega$ ist er mit dem Drehimpulsvektor gleichgerichtet; bei $\nu > \omega$ hat er die entgegengesetzte Richtung.

b) Wir gehen jetzt zu dem Falle über, daß die Bahnebene um eine raumfeste Achse — die Richtung des Magnetfeldes — eine langsame Präzession ausführt. Ist die Frequenz dieser Präzession ω_3 genügend klein im Vergleich mit ω_1, so ist es klar, daß ihr Einfluß auf den gyrometrischen Vektor- oder vielmehr seinen zeitlichen Mittelwert $\bar{\mathfrak{g}}$, der allein für die beobachtbaren Erscheinungen maßgebend ist [1]) — sich in erster Annäherung auf die Vernichtung der auf die Präzessionsachse senkrechten Komponente des nach der früheren Methode (d. h. bei Absehen von der Achsenpräzession) berechneten Vektors $\mathfrak{g}$ reduzieren muß. Der neue gyrometrische Vektor $\bar{\mathfrak{g}}$ muß also mit der dem Magnetfeld parallelen Komponente $\mathfrak{g}_H$ des früheren zusammenfallen, und seinem Betrage nach gleich

$$\mathfrak{g}_H = \mathfrak{g} \cos \vartheta \tag{14}$$

sein, wo ϑ den Präzessionswinkel bedeutet. Dabei gilt bekanntlich

$$\cos \vartheta = \frac{J_3}{J_2}. \tag{14a}$$

Zu demselben Ergebnis muß man selbstverständig durch die direkte Behandlung der durch die Achsenpräzession gestörten Bewegung, unter Weglassung der Terme von der Größenordnung ω_3/ω_1 gelangen.

Die dem betrachteten Falle entsprechende Fourierreihe für den Radiusvektor $\mathfrak{r}$ bekommt man am einfachsten dadurch, daß man jede harmonische Komponente der „ungestörten“, durch (11b) dargestellten Bewegung in drei andere zerlegt, nämlich zwei zirkulare mit den Frequenzen $\tau_1 \omega_1 \pm \omega_2 + \omega_3$ und $\tau_1 \omega_1 \pm \omega_2 - \omega_3$ (und mit entgegengesetzten Drehungssinnen) und eine lineare, der Präzessionsachse parallele Schwingung mit der unveränderten Frequenz $\tau_1 \omega_1 \pm \omega_2$.

Da die letztere für den gyrometrischen Vektor belanglos ist, so können wir uns auf die Betrachtung der zirkularen Schwingungen beschränken. Die Radien der zwei zur Präzessionsachse senkrechten Schwingungen, welche von einer zur Bahnnormale senkrechten Kreisschwingung mit dem Radius ϱ herrühren, sind

$$\varrho_1 = \frac{\varrho}{2}(1 + \cos \vartheta), \quad \varrho_{-1} = \frac{\varrho}{2}(1 - \cos \vartheta). \tag{14b}$$

---

[1]) Es sei daran erinnert, daß in unserer Rechnung nur der kohärente Anteil des induzierten elektrischen Moments berücksichtigt war. Dies ist gleichbedeutend mit einer Mittelung über die ungestörte, d. h. dem Fehlen der elektrischen Welle entsprechende Bewegung.



Wenn die ursprüngliche Kreisschwingung sich im positiven Sinne zur Bahnnormale (Einheitsvektor $\mathfrak{k}$) vollzieht, so hat die Schwingung mit dem Radius ϱ_1 einen zur Präzessionsachse (Einheitsvektor $\mathfrak{m}$) positiven, die andere ϱ_{-1} einen negativen Sinn (und umgekehrt). Deshalb erhalten wir anstatt (11c):

$$\left.\begin{aligned}
[\mathfrak{R}'_{\tau_1,1,1}\,\mathfrak{R}''_{\tau_1,1,1}] &= +\,\mathfrak{m}\left(\frac{a_{\tau_1}+b_{\tau_1}}{2}\right)^2\left(\frac{1+\cos\vartheta}{2}\right)^2,\\
[\mathfrak{R}'_{\tau_1 1,-1}\,\mathfrak{R}''_{\tau_1,1,-1}] &= -\,\mathfrak{m}\left(\frac{a_{\tau_1}+b_{\tau_1}}{2}\right)^2\left(\frac{1-\cos\vartheta}{2}\right)^2,\\
[\mathfrak{R}'_{\tau_1,-1,1}\,\mathfrak{R}''_{\tau_1,-1,1}] &= +\,\mathfrak{m}\left(\frac{a_{\tau_1}-b_{\tau_1}}{2}\right)^2\left(\frac{1-\cos\vartheta}{2}\right)^2,\\
[\mathfrak{R}'_{\tau_1,-1,-1}\,\mathfrak{R}''_{\tau_1,-1,-1}] &= -\,\mathfrak{m}\left(\frac{a_{\tau_1}-b_{\tau_1}}{2}\right)^2\left(\frac{1+\cos\vartheta}{2}\right)^2
\end{aligned}\right\}\qquad(14\text{c})$$

und dementsprechend anstatt (12a) — für den Fall des oberen Vorzeichens —

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{g}_{H\tau_1} = +\,\mathfrak{m}\,\frac{e^2\nu}{32}\Bigg\{&\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\frac{\partial}{\partial J_2}+\frac{\partial}{\partial J_3}\right)\frac{(a_{\tau_1}+b_{\tau_1})^2(1+\cos\vartheta)^2}{(\tau_1\omega_1+\omega_2+\omega_3)^2-\nu^2}\\
-&\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\frac{\partial}{\partial J_2}-\frac{\partial}{\partial J_3}\right)\frac{(a_{\tau_1}+b_{\tau_1})^2(1-\cos\vartheta)^2}{(\tau_1\omega_1+\omega_2-\omega_3)^2-\nu^2}\\
+&\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}-\frac{\partial}{\partial J_2}+\frac{\partial}{\partial J_3}\right)\frac{(a_{\tau_1}-b_{\tau_1})^2(1-\cos\vartheta)^2}{(\tau_1\omega_1-\omega_2+\omega_3)^2-\nu^2}\\
-&\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}-\frac{\partial}{\partial J_2}-\frac{\partial}{\partial J_3}\right)\frac{(a_{\tau_1}-b_{\tau_1})^2(1+\cos\vartheta)^2}{(\tau_1\omega_1-\omega_2-\omega_3)^2-\nu^2}\Bigg\}.
\end{aligned}\right\}\qquad(15)$$

Die dem unteren Vorzeichen in (12a) entsprechende Formel (der Umdrehungssinn auf der Ellipse a_{τ_1}, b_{τ_1} umgekehrt zum Rotationssinn des Elektrons) erhält man aus (15) durch Vertauschung des Vorzeichens von b_{τ_1} und $\mathfrak{m}$. Vernachlässigt man ω_3 im Vergleich mit $\tau_1\omega_1+\omega_2$ und berücksichtigt die aus (14a) folgenden Formeln:

$$\frac{\partial}{\partial J_3}(1\pm\cos\vartheta)^2 = \pm\frac{2}{J_2}\left(1\pm\frac{J_3}{J_2}\right) = \pm\frac{2}{J_2}(1\pm\cos\vartheta)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial J_2}(1\pm\cos\vartheta)^2 = \mp\frac{2}{J_2}\cos\vartheta\,(1\pm\cos\vartheta),$$

so läßt sich (15) in die Form bringen:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{g}_{H\tau_1} = \mathfrak{m}\,\frac{e^2\nu}{8}\cos\vartheta\,\Bigg\{&\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\frac{\partial}{\partial J_2}\right)\frac{(a_{\tau_1}+b_{\tau_1})^2}{(\omega_1\tau_1+\omega_2)^2-\nu^2}\\
-&\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}-\frac{\partial}{\partial J_2}\right)\frac{(a_{\tau_1}-b_{\tau_1})^2}{(\tau_1\omega_1-\omega_2)^2-\nu^2}\Bigg\},
\end{aligned}\right\}\qquad(15\text{a})$$

was wegen (12a) mit (14) völlig übereinstimmt.

An dieser Stelle sei auf die Tatsache hingewiesen, daß im Grenzfall verschwindender ω_3 die allgemeine Formel (15) versagen muß, weil dabei keine Bevorzugung für irgend eine mit der Ebenennormale nicht zusammenfallende raumfeste Richtung möglich wird, und die Komponente des Vektors $\mathfrak{g}$, welche senkrecht zu einer solchen Richtung steht, von Null verschieden sein muß. Diese aus unserer Formel verschwundene Komponente kann man wieder auffinden, indem man nebst dem kohärenten Anteil des durch das elektrische Wellenfeld induzierten Moments des Atoms noch den inkohärenten Anteil, der einer Frequenz $\nu \pm \omega_3$ entspricht, berücksichtigt [1]).

Die Formel (15a) kann als „nullte" Näherung von (15) für $\omega_3 = 0$ angesehen werden. Die nächsten Näherungen bekommt man durch Reihenentwicklung der Nenner nach Potenzen von ω_3. Es kommt also in erster Näherung zu (15a) noch ein Glied, welches im Falle der Larmorpräzession, deren Frequenz $\omega_3 = \frac{eH}{4\pi c m}$ von J_1 und J_2 unabhängig ist, sich folgendermaßen gestaltet (den Einheitsvektor $\mathfrak{m}$ lassen wir weg):

$$\left.\begin{aligned} |\mathfrak{g}_H^{(1)}|_{\tau_1} = & -\frac{e^2 \nu \omega_3}{4 J_2} \sin^2 \vartheta \left\{ \frac{(a_{\tau_1} + b_{\tau_1})^2 (\tau_1 \omega_1 + \omega_2)}{((\tau_1 \omega_1 + \omega_2)^2 - \nu^2)^2} \right. \\ & \left. - \frac{(a_{\tau_1} - b_{\tau_1})^2 (\tau_1 \omega_1 - \omega_2)}{((\tau_1 \omega_1 - \omega_2)^2 - \nu^2)^2} \right\} \\ & - \frac{e^2 \nu \omega_3}{8} (1 + \cos^2 \vartheta) \left\{ \left(\tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \frac{\partial}{\partial J_2} \right) \frac{(a_{\tau_1} + b_{\tau_1})^2 (\tau_1 \omega_1 + \omega_2)}{((\tau_1 \omega_1 + \omega_2)^2 - \nu^2)^2} \right. \\ & \left. + \left(\tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} - \frac{\partial}{\partial J_2} \right) \frac{(a_{\tau_1} - b_{\tau_1})^2 (\tau_1 \omega_1 - \omega_2)}{((\tau_1 \omega_1 - \omega_2)^2 - \nu^2)^2} \right\}. \end{aligned}\right\} \quad (15\text{b})$$

Dieses Glied — oder vielmehr die Summe $\sum_{\tau_1 = 1}^{\infty} (\mathfrak{g}_H^{(1)})_{\tau_1} = \mathfrak{g}_H^{(1)}$ — stellt den dem gewöhnlichen „diamagnetischen" Faradayeffekt entsprechenden Anteil des gyrometrischen Vektors dar, und ist eine Verallgemeinerung des üblichen Ausdrucks (6b) für ein quasielastisch gebundenes Elektron. Setzt man nämlich in (15b) $\omega_2 = 0$ ein, so ergibt sich:

$$|\mathfrak{g}_H^{(1)}|_{\tau_1} = -\frac{e^2 \nu \omega_3}{2 J_2} \sin^2 \vartheta = \frac{2 \tau_1 \omega_1 a_{\tau_1} b_{\tau_1}}{((\tau_1 \omega_1)^2 - \nu^2)^2}$$

$$- e^2 \nu \omega_3 \frac{(1 + \cos^2 \vartheta)}{4} \left\{ \frac{\partial}{\partial J_1} \frac{\tau_1 \omega_1 (a_{\tau_1}^2 + b_{\tau_1}^2)}{((\tau_1 \omega_1)^2 - \nu^2)^2} + \frac{\partial}{\partial J_2} \frac{2 \tau_1 \omega_1 a_{\tau_1} b_{\tau_1}}{((\tau_1 \omega_1)^2 - \nu^2)^2} \right\}.$$

---

[1]) Diese Bemerkung verdanke ich Herrn W. Pauli. Ich habe sie durch eine direkte Rechnung tatsächlich verifiziert. Dabei sollten auch die Frequenzen $\nu \pm 2\omega_3$ berücksichtigt werden, aber der entsprechende Anteil des elektrischen Moments gibt keinen Beitrag zu $\mathfrak{g}$.

Im Falle des „klassischen Oszillators“ haben wir wegen $\tau_1 = 1$ und der Beziehungen $\omega_1 (a_1^2 + b_1^2) = \frac{J_1}{2\pi^2 m}$, $2\omega_1 a_1 b_1 = \frac{J_2}{2\pi^2 m}$ (siehe oben) folglich:

$$|\mathfrak{g}_H^{(1)}| = -\frac{e^2 \nu \omega_3}{2\pi^2 m (\omega_1^2 - \nu^2)^2},$$

was mit (6b) völlig übereinstimmt $\left(\omega_3 = \frac{e H}{4\pi c m}, \; \omega_1 = \nu_0\right)$.

c) Zum Schluß dieses Paragraphen wollen wir noch den am Anfang erwähnten allgemeinsten Fall eines Rumpf-Leuchtelektron-Atommodells (z. B. ein Alkaliatom) in einem schwachen Magnetfeld kurz betrachten, wo neben der Präzession der Bahnebene des Leuchtelektrons um die Atomachse noch eine Präzession dieser Achse um die Richtung des Magnetfeldes auftritt. Betrachtet man diesen Fall von einem rein kinematischen Standpunkt aus, so ist klar, daß der Einfluß der letztgenannten Präzession auf den gyrometrischen Vektor — genauer seinen Mittelwert — sich auf die Vernichtung der zum Magnetfeld senkrechten Komponente des feldlosen Wertes $\mathfrak{g}$ reduzieren muß. Bezeichnen wir also den Winkel zwischen der Atomachse und den magnetischen Kraftlinien mit θ, so wird in „nullter Annäherung“ der Betrag des neuen der Anwesenheit des Magnetfelds entsprechenden gyrometrischen Feldes $\mathfrak{g}_H$ gleich

$$g_H = g \cos \theta, \tag{16}$$

während seine Richtung der Feldrichtung parallel bleiben muß.

Was nun die dynamische Betrachtungsweise anbetrifft, so würde eine solche nur bei einer direkten Berücksichtigung des Atomrumpfes möglich sein. Das System Leuchtelektron—Atomrumpf kann man, im Anschluß an die Quantentheorie des Zeemaneffekts, durch vier Variablenpaare $w_1 J_1$, $w_2 J_2$, $w_3' J_3'$, $w_4' J_4'$ (entsprechend dem Periodizitätsgrad) charakterisieren, wo $w_1 J_1$ und $w_2 J_2$ ihre frühere Bedeutung beibehalten, während $\frac{J_3'}{2\pi}$ das resultierende Impulsmoment des Leuchtelektrons und des Rumpfes, und $\frac{J_4'}{2\pi}$ die dem Magnetfeld parallele Komponente dieses Impulsmomentes bedeuten; $2\pi w_3'$ und $2\pi w_4'$ sind die entsprechenden Präzessionswinkel, so daß $\frac{d w_3'}{d t} = \omega_3'$ die Frequenz der Präzession der Bahnebene um die Atomachse ist und $\frac{d w_4'}{d t} = \omega_4'$ die Frequenz der (anomalen) Larmorpräzession.

Den Winkel θ kann man unter solchen Umständen durch die Beziehung

$$\cos\theta = \frac{J_4'}{J_3'} \tag{16a}$$

definieren. Aber die frühere Definition des Winkels ϑ durch (14a) erweist sich jetzt als unrichtig, da $\frac{J_3'}{2\pi}$ nicht nur die Achsenprojektion des Elektronendrehimpulses $\frac{J_2'}{2\pi}$, sondern auch die entsprechende Projektion des Rumpfdrehimpulses enthält [1]).

Auf die dynamische Behandlung des betrachteten Falles auf Grund der klassischen Theorie wollen wir nicht eingehen.

Was den kinematischen Charakter der Bewegung anbetrifft, so läßt sich jede zirkulare Komponente der feldlosen Bewegung (mit dem Radius ϱ'), in eine dem Magnetfeld parallele und für uns belanglose lineare Schwingung zerlegen, und in zwei zirkulare mit den Radien $\varrho_1' = \frac{1}{2}\varrho'(1+\cos\theta)$ und $\varrho_{-1}' = \frac{1}{2}\varrho'(1-\cos\theta)$ und entgegengesetzten Drehungssinnen — ebenso wie in dem oben betrachteten Falle. — Im Gegensatz aber zu diesem Falle hat jetzt die „ursprüngliche" Bewegung neben der zirkularen noch lineare harmonische Komponenten, die der Atomachse parallel sind. Jede solche Komponente läßt sich in eine zum Magnetfeld parallele und zwei dazu senkrechte zirkulare Schwingungen zerlegen. Die letzten haben etwas verschiedene Frequenzen, aber gleiche Radien, nämlich $\varrho'' = \frac{1}{2} l' \sin\theta$, wo l' die Amplitude der ursprünglichen linearen Schwingung bedeutet. Daraus könnte man schließen, daß diese zirkularen Schwingungen in nullter Annäherung, d. h. beim Weglassen von Größen erster Ordnung in ω_4, keinen Beitrag zu $\mathfrak{g}_H$ geben sollten. Dieser Schluß erweist sich aber als unrichtig.

Im betrachteten Falle setzt sich jeder einem bestimmten τ_1-Werte entsprechende Term des gyrometrischen Vektors $\mathfrak{g}_H$ zusammen aus vier Gliedern von der Form

$$\mathfrak{m}\frac{e^2\nu}{8}\left\{\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1} \pm \frac{\partial}{\partial J_2} \pm \frac{\partial}{\partial J_3'} + \frac{\partial}{\partial J_4'}\right)\frac{\varrho'^2(1+\cos\theta)^2}{(\tau_1\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3' + \omega_4')^2 - \nu^2}\right.$$
$$\left. - \left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1} \pm \frac{\partial}{\partial J_2} \pm \frac{\partial}{\partial J_3'} - \frac{\partial}{\partial J_4'}\right)\frac{\varrho'^2(1-\cos\theta)^2}{(\tau_1\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3' - \omega_4')^2 - \nu^2}\right\}, \tag{17}$$

[1]) Bezeichnet man den letzteren durch $\frac{J_R}{2\pi}$, so wird, wie leicht einzusehen,

$$\cos\vartheta = \frac{J_2^2 + J_3'^2 - J_R^2}{2 J_2 J_3'}.$$

welche von den zur Atomachse senkrechten zirkularen Schwingungen herrühren ($\tau_3 = \pm 1$), und zwei Gliedern von der Form

$$\mathfrak{m}\frac{e^2\nu}{8}\left\{\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}\pm\frac{\partial}{\partial J_2}+\frac{\partial}{\partial J_4'}\right)\frac{l'^2\sin^2\theta}{(\tau_1\omega_1\pm\omega_2+\omega_4')^2-\nu^2}\right.$$
$$\left.-\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}\pm\frac{\partial}{\partial J_2}-\frac{\partial}{\partial J_4'}\right)\frac{l'^2\sin^2\theta}{(\tau_1\omega_1\pm\omega_2-\omega_4')^2-\nu^2}\right\}, \qquad (17\,\mathrm{a})$$

welche der oben erwähnten Zerlegung der achsenparallelen Schwingung in zwei zirkulare entsprechen ($\tau_3 = 0$). Setzt man $\omega_4' = 0$ und beachtet die Beziehungen

$$\frac{\partial}{\partial J_4'}(1\pm\cos\theta)^2 = \pm\frac{2}{J_3'}(1\pm\cos\theta),$$
$$\frac{\partial}{\partial J_3'}(1\pm\cos\theta)^2 = \mp\frac{2}{J_3'}\cos\theta\,(1\pm\cos\theta),$$
$$\frac{\partial\sin^2\theta}{\partial J_4'} = -\frac{2\cos\theta}{J_3'},$$

so reduziert sich (17) auf

$$\mathfrak{m}\frac{e^2\nu}{2}\cos\theta\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}\pm\frac{\partial}{\partial J_2}\pm\frac{\partial}{\partial J_3'}\right)\frac{\varrho'^2}{(\tau_1\omega_1\pm\omega_2\pm\omega_3')^2-\nu^2} \qquad (17\,\mathrm{b})$$

und (17a) auf

$$-\mathfrak{m}\frac{e^2\nu}{2}\frac{\cos\theta}{J_3'}\frac{l'^2}{(\tau_1\omega_1\pm\omega_2)^2-\nu^2}, \qquad (17\,\mathrm{c})$$

da l' nur von ϑ und nicht von θ abhängt.

Wegen des Auftretens des Faktors $\cos\theta$ kann man die Größen (17b) und (17c) auffassen als die Komponenten in der Feldrichtung von zwei der Atomachse parallelen Vektoren. Dies Resultat ist in voller Übereinstimmung mit Gleichung (16), wenn der „feldlose“ gyrometrische Vektor $\mathfrak{g}$ folgendermaßen definiert wird ($\mathfrak{j}$ bedeutet einen der Atomachse parallelen Einheitsvektor):

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{g}_{\tau_1} = \mathfrak{j}\frac{e^2\nu}{2}&\left\{\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\frac{\partial}{\partial J_2}+\frac{\partial}{\partial J_3'}\right)\frac{\varrho^2_{\tau_1\,1,\,1}}{(\tau_1\omega_1+\omega_2+\omega_3')^2-\nu^2}\right.\\
&-\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\frac{\partial}{\partial J_2}-\frac{\partial}{\partial J_3'}\right)\frac{\varrho^2_{\tau_1\,1,\,-1}}{(\tau_1\omega_1+\omega_2-\omega_3')^2-\nu^2}\\
&+\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}-\frac{\partial}{\partial J_2}+\frac{\partial}{\partial J_3'}\right)\frac{\varrho^2_{\tau_1,\,-1,\,1}}{(\tau_1\omega_1-\omega_2+\omega_3')^2-\nu^2}\\
&\left.-\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}-\frac{\partial}{\partial J_2}-\frac{\partial}{\partial J_3'}\right)\frac{\varrho^2_{\tau_1,\,-1,\,-1}}{(\tau_1\omega_1-\omega_2-\omega_3')^2-\nu^2}\right\}\\
&-\mathfrak{j}\frac{e^2\nu}{2J_3'}\left[\frac{l^2_{\tau_1\,1}}{(\tau_1\omega_1+\omega_2)^2-\nu^2}+\frac{l^2_{\tau_1,\,-1}}{(\tau_1\omega_1-\omega_2)^2-\nu^2}\right].
\end{aligned}\right\} \qquad (17\,\mathrm{d})$$

Der in { } eingeklammerte Ausdruck ist dabei vollständig identisch mit dem entsprechenden Ausdruck (15). Dieser Anteil von $\mathfrak{g}$ bedarf deshalb keiner Beanspruchung. Sehr merkwürdig erscheint aber das Auftreten des anderen Anteils (mit den eckigen Klammern, wobei $l_{\tau_1, \pm 1} = \frac{a_{\tau_1} \pm b_{\tau_1}}{2} \sin \vartheta$ bedeutet), welcher den Beitrag der zur Atomachse parallelen linearen harmonischen Schwingungen zum gyrometrischen Vektor darstellt. In der allgemeinen Theorie, die in § 2 entwickelt war, haben wir nämlich gezeigt, daß nur die zirkularen harmonischen Komponenten der Elektronenbewegung einen Beitrag zum Vektor $\mathfrak{g}$ liefern, während die linearen Komponenten belanglos sind (was auch von vornherein einleuchtend erscheint).

Die Erklärung dieses Widerspruches liegt offenbar in der Tatsache, daß unsere allgemeine Theorie, ebenso wie die Kramerssche Formel (7), auf welche sie gegründet ist, nur für nichtentartete Systeme gültig ist. In dem betrachteten Falle eines Alkaliatoms ohne Magnetfeld (oder allgemeiner eines Rumpf-Leuchtelektron-Atoms bei Fehlen irgend eines äußeren Feldes) haben wir aber eine Entartung vor uns, da bei vier Freiheitsgraden, welche einem solchen System zugeschrieben werden, nur drei Periodizitätsgrade auftreten. — Berücksichtigt man neben dem kohärenten auch den inkohärenten Anteil des induzierten elektrischen Momentes, welcher einer Frequenz $\nu \pm \omega_4'$ entspricht, so ergibt sich die zum Magnetfeld senkrechte Komponente des „linearen" Anteils von $\mathfrak{g}$. Bei verschwindender Feldstärke setzt sich diese „Querkomponente" mit der „Längskomponente" (17c) zusammen zu einem konstanten der Atomachse parallelen Vektor, welcher diesen linearen Anteil darstellt.

§ 4. **Die quantentheoretische Formel für den gyrometrischen Vektor.** Den Übergang von den klassischen Formeln für den gyrometrischen Vektor zum quantentheoretischen kann man auf dieselbe Weise vollziehen, wie es bei Kramers für den Polarisationsvektor $\mathfrak{p}$ geschehen ist. Wir müssen nämlich für die Wirkungsvariable J_k ganze Vielfache der Planckschen Konstante h einsetzen ($J_k = n_k h$) und die Differentialoperationen von der Form

$$\frac{\partial \Phi}{\partial J} = \sum_{k=1}^{f} \tau_k \frac{\partial \Phi}{\partial J_k},$$

wo Φ eine beliebige Funktion der J_k bedeutet, durch die entsprechende Differenzenoperation

$$\frac{1}{h}\left[\varphi\left(h\left(n_k + \tau_k\right)\right) - \varphi\left(h\left(n_k\right)\right)\right]$$

ersetzen. Dabei bekommen wir anstatt der allgemeinen klassischen Formel (10) die folgende quantentheoretische Formel für den gyrometrischen Vektor

$$\mathfrak{g} = \frac{e^2 \nu}{2h}\left(\sum_a \frac{\mathfrak{G}_a}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_e \frac{\mathfrak{G}_e}{\nu_e^2 - \nu^2}\right), \tag{18}$$

wo ν_a bzw. ν_e die quantentheoretischen Frequenzen sind, welche bei den verschiedenen Übergängen des Atoms von oberen Quantenzuständen in den betrachteten bzw. von den letzteren nach den niederen ausgestrahlt werden.

$\mathfrak{G}_a$ und $\mathfrak{G}_e$ sind die den Vektoren $[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}''] = \mathfrak{k}(\varrho'^2 - \varrho''^2)$ entsprechenden quantentheoretischen Größen.

Derselbe Ausdruck für $\mathfrak{g}$ kann selbstverständlich unmittelbar aus der quantentheoretischen Formel für das induzierte elektrische Moment, ebenso wie wir es in § 2 aus der klassischen getan haben, abgeleitet werden. Es ist nämlich nach Kramers[1]), anstatt (7a)

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{4h}\left\{\sum_a\left(\frac{\mathfrak{A}_a(\mathfrak{E}\,\mathfrak{A}_a^*)}{\nu_a - \nu} + \frac{\mathfrak{A}_a^*(\mathfrak{E}\,\mathfrak{A}_a)}{\nu_a + \nu}\right) - \sum_e\left(\frac{\mathfrak{A}_e(\mathfrak{E}\,\mathfrak{A}_e^*)}{\nu_e - \nu} + \frac{\mathfrak{A}_e^*(\mathfrak{E}\,\mathfrak{A})}{\nu_e - \nu}\right)\right\} \tag{18a}$$

zu setzen (die quantentheoretischen Vektoren $\mathfrak{A}$ entsprechen den klassischen $\mathfrak{C}$), woraus sich leicht ergibt

$$i\,\mathfrak{g} = \frac{\nu}{4h}\left(\sum_a \frac{[\mathfrak{A}_a\,\mathfrak{A}_a^*]}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_e \frac{[\mathfrak{A}_e\,\mathfrak{A}_e^*]}{\nu_e^2 - \nu^2}\right). \tag{18b}$$

Unsere Vektoren $\mathfrak{G}_a$ sind also mit den Kramersschen Vektoren $\mathfrak{A}_a$ durch die Beziehung

$$2\,i\,e^2\,\mathfrak{G}_a = [\mathfrak{A}_a\,\mathfrak{A}_a^*] \tag{18c}$$

verknüpft (dasselbe gilt selbstverständlich für die e-Übergänge). Wir wollen jetzt ihre Beziehung zu den von Ladenburg eingeführten „Stärken" der entsprechenden Quantenübergänge[2]) feststellen.

Der Mittelwert von $\mathfrak{p}$ für alle Orientierungen des betrachteten Atoms reduziert sich offenbar auf

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{3}(\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33})\,\mathfrak{E},$$

[1]) Kramers und Heisenberg, l. c.

[2]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 4, 451, 1921; Ladenburg und Reiche, Naturwiss. 11, 584, 1923.

wo die α_{Kk} die Diagonalkomponenten des Polarisationstensors bedeuten, d. h. nach (18a) auf

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{6h}\left(\sum_a \frac{\nu_a(\mathfrak{A}_a\mathfrak{A}_a^*)}{\nu_a^2-\nu^2} - \sum_a \frac{\nu_e(\mathfrak{A}_e\mathfrak{A}_e^*)}{\nu_e^2-\nu^2}\right)\mathfrak{E}. \tag{19}$$

Nach Ladenburg (mit der Kramersschen Erweiterung für die Übergänge zu den niederen Quantenzuständen) wird diese Formel folgendermaßen geschrieben:

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\left(\sum_a \frac{\frac{1}{3}f_a}{\nu_a^2-\nu^2} - \sum_b \frac{\frac{1}{3}f_e}{\nu_e^2-\nu^2}\right)\cdot\mathfrak{E}. \tag{19a}$$

Daraus folgt

$$(\mathfrak{A}_a\mathfrak{A}_a^*) = \frac{h e^2}{2\pi^2 m \nu_a} f_a. \tag{19b}$$

In dem von uns betrachteten Falle eines einzigen Leuchtelektrons hätten wir bei der klassischen Betrachtungsweise:

$$(\mathfrak{E}\mathfrak{E}^*) = e^2(\mathfrak{R}\mathfrak{R}^*) = e^2(\mathfrak{R}' - i\mathfrak{R}'', \mathfrak{R}' + i\mathfrak{R}'') = e^2(\mathfrak{R}'^2 + \mathfrak{R}''^2).$$

und nach (9b) und (10c)

$$[\mathfrak{E}\mathfrak{E}^*] = e^2[\mathfrak{R}\mathfrak{R}^*] = 2ie^2[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}''] = 2ie^2\mathfrak{k}'(\varrho'^2 - \varrho''^2).$$

Denken wir uns die Vektoren $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$ also senkrecht zueinander stehend (was immer erlaubt ist), so folgt, da $|\mathfrak{R}'| = \varrho' + \varrho''$ und $|\mathfrak{R}''| = \varrho' - \varrho''$ ist (oder umgekehrt), $\mathfrak{R}'^2 + \mathfrak{R}''^2 = 2(\varrho'^2 + \varrho''^2)$. Wir haben also

$$[\mathfrak{E}\mathfrak{E}^*] = i\mathfrak{k}'\frac{\varrho'^2 - \varrho''^2}{\varrho'^2 + \varrho''^2}(\mathfrak{E}\mathfrak{E}^*)$$

und folglich für rein zirkulare harmonische Schwingungen (ϱ' oder $\varrho'' = 0$)

$$[\mathfrak{E}\mathfrak{E}^*] = i\mathfrak{k}(\mathfrak{E}\mathfrak{E}^*) \tag{19c}$$

und für rein lineare $[\mathfrak{E}\mathfrak{E}^*] = 0$ (es sei bemerkt, daß dies Resultat als Spezialfall des letzteren angesehen werden kann, wenn man ausschließlich mit zirkularen Schwingungen operiert und lineare in zwei zirkulare mit gleichen Radien und entgegengesetzten Drehungssinnen zerlegt).

Die obige Beziehung zwischen den inneren und äußeren Produkten der Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{E}^*$ muß offenbar auch für die entsprechenden Kramersschen Vektoren gültig bleiben. Nach (19), (19c) und (18c) findet man also für zirkulare Schwingungen — oder vielmehr für die Quantenübergänge, bei welchen zirkular polarisiertes Licht ausgestrahlt ist — die folgende Formel:

$$\mathfrak{G}_a = \frac{h}{4\pi^2 m}\frac{f_a}{\nu_a}\mathfrak{k}_a. \tag{19d}$$

Daraus ergibt sich nach (18)

$$\mathfrak{g} = \frac{e^2}{8\pi^2 m}\left(\sum_a \frac{\nu}{\nu_a}\frac{f_a \mathfrak{k}_a}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_e \frac{\nu}{\nu_e}\frac{f_e \mathfrak{k}_e}{\nu_e^2 - \nu^2}\right). \qquad (20)$$

Dabei entsprechen die Vektoren $\mathfrak{k}_a$, $\mathfrak{k}_e$ dem Polarisationssinn des bei den a- bzw. e-Übergängen ausgestrahlten Lichtes nach der üblichen Rechtsschraubenregel. Man könnte die Ladenburgschen „Übergangsstärken" als Vektorgrößen auffassen, und einfach

$$\mathfrak{k} f = \mathfrak{f} \qquad (20\,a)$$

setzen.

Vergleichen wir die allgemeine quantentheoretische Formel (20) für $\mathfrak{g}$ mit der allgemeinen Formel der klassischen Theorie in der Gestalt (10a), so ergibt sich das folgende interessante Resultat: die quantentheoretischen Vektoren $\mathfrak{f}$ entsprechen den klassischen Vektoren $\frac{2\pi}{h}\mathfrak{M}_\omega$.

Es sei bemerkt, daß diese Beziehung ein Spezialfall einer allgemeinen Beziehung ist zwischen den „Übergangsstärken" f und den den verschiedenen harmonischen Komponenten der Elektronenbewegung entsprechenden Anteilen der Wirkungsgrößen J. Diese allgemeine Beziehung, welche von Reiche und Thomas aufgestellt wurde, lautet in unseren Bezeichnungen

$$J_k = h \sum_{\omega > 0} \tau_k f_\omega, \qquad (20\,b)$$

wo $f_\omega = \frac{2\pi^2 m}{h} R^2 \omega$ die der Stärke des Überganges $\Delta n_1 = \tau_1, \ldots, \Delta n_f = \tau_f$ $(\omega = \tau_1 \omega_1 + \cdots + \tau_f \omega_f)$ entsprechende klassische Größe ist [1]). Es sei ferner daran erinnert, daß die Stärke eines Übergangs im allgemeinen definiert werden kann als das Produkt der Einsteinschen Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs und der Abklingungszeit eines klassischen Oszillators mit der entsprechenden Schwingungsfrequenz. Wenn man die quantentheoretische Dispersionsformel im Sinne der klassischen Theorie interpretieren will, so muß die Stärke eines Überganges durch 3 dividiert als die Anzahl von (quasielastisch und isotrop gebundenen) Elektronen pro Atom mit der entsprechenden Frequenz ν_a betrachtet werden.

§ 5. Die Quantentheorie des Faradayeffektes bei Atomen mit einem Leuchtelektron (Alkaliatomen). Wir gehen jetzt über

[1]) ZS. f. Phys. 34, 510, 1925. In unserem Falle $M = \frac{J_2}{2\pi}$ oder $\frac{J_3}{2\pi}$, $\tau_k = \pm 1$ oder auch Null (wenn man k gleich 2 bzw. 3 setzt).

zur Anwendung der allgemeinen Formel (20) auf die Spezialfälle, welche in § 3 auf Grund der klassischen Theorie behandelt wurden. Dabei werden wir uns, der Einfachheit halber, auf die Berechnung des gyrometrischen Vektors für den Normalzustand beschränken, also nur „a“-Übergänge berücksichtigen. Jeder stationäre Zustand kann im allgemeinsten Falle durch vier Quantenzahlen definiert werden: n (Hauptquantenzahl), k (azimutale Quantenzahl), j (innere Quantenzahl) und m (magnetische oder äquatoriale Quantenzahl), die den Wirkungsvariablen J_1, J_2, J_3', J_4' entsprechen. Die „Stärke“ eines Quantenüberganges $(n', k', j', m') \rightarrow (n, k, j, m)$ werden wir durch $f_{n\,k\,j\,m}^{n'\,k'\,j'\,m'}$ und die entsprechende Frequenz durch $\nu_{n\,k\,j\,m}^{n'\,k'\,j'\,m'}$ bezeichnen. Der Normalzustand eines Alkaliatoms wird bei Fehlen des Magnetfeldes oder bei kleiner Feldstärke durch Angabe von n, k und j charakterisiert. Dagegen kann die magnetische Quantenzahl verschiedene Werte annehmen. Dabei kommt zu jedem m-Zustand ein Wahrscheinlichkeits- oder „Gewichtsfaktor“ p_m, der von seiner Energie W_m nach der Boltzmannschen Formel

$$p_m = \frac{e^{-\frac{W_m}{kT}}}{\sum_m e^{-\frac{W_m}{kT}}}$$

abhängt. Da $W_m = -\mu H \cos\theta = -\mu H \frac{m}{j}$, wo μ das magnetische Moment des Atoms bedeutet, und die Anzahl der möglichen m-Werte bei gegebenem j gleich $2j + 1$ ist[1]), so kann man in erster Annäherung für genügend schwache Felder setzen

$$p_m = \frac{\mu H}{kT} \frac{m}{j(2j+1)}. \tag{21}$$

Die Änderung der Hauptquantenzahl bei einem Quantenübergang $\Delta n = n' - n = \tau$, kann beliebig sein; dagegen sind die Änderungen der anderen Quantenzahlen durch die Bedingungen $\Delta k = \pm 1$, $\Delta j = \pm 1, 0$, $\Delta m = \pm 1, 0$ beschränkt. Für den Wert des gyrometrischen Vektors sind nur die Übergänge, bei welchen zirkular polarisiertes Licht ausgestrahlt ist, maßgebend, d. h. bei welchen $\Delta m = \pm 1$ ist; von vornherein aber gibt es keinen Grund, um bei Anwesenheit eines Magnetfeldes den Übergang $\Delta j = 0$ auszuschließen.

---

[1]) Dabei sind die j für Terme mit ungerader Multiplizität ganze Zahlen, dagegen für Terme mit gerader Multiplizität halbzahlig, ebenso wie die magnetischen Quantenzahlen m. In beiden Fällen ist $m_{max} = j$.

Bei starken Magnetfeldern — im Gebiet des Paschen-Back-Effektes — fällt die innere Quantenzahl ab und es bleiben nur die drei Quantenzahlen n, k, m übrig. Dasselbe gilt auch bei schwachen Feldern für den rein fiktiven, aber prinzipiell interessanten Fall der Wasserstoffatome. In diesem Falle kann k beliebige Werte $\leq n$ annehmen, die als gleich wahrscheinlich (wegen des geringen Energieunterschiedes in den entsprechenden Zuständen) anzusehen sind. Bei Fehlen des Feldes wird der Zustand eines Wasserstoffatoms nur durch n und k charakterisiert.

a) Wir wollen zunächst diesen einfachsten Fall betrachten. Der Anteil des gyrometrischen Vektors, der einem Übergang $(n'k') \rightarrow (nk)$ zugeordnet ist, sei bezeichnet durch $\mathfrak{g}_{nk}^{n'k'}$. Da alle diese Teilvektoren mit dem Drehimpulsvektor gleich oder entgegengerichtet sind, so ist es zweckmäßig, sie einfach als positive bzw. negative skalare Größe zu behandeln. Dabei muß das Vorzeichen von $\mathfrak{g}_{nk}^{n'k'}$ mit dem Vorzeichen der Frequenzdifferenz $(\nu_{nk}^{n'k'} - \pi_n^{n'})$ übereinstimmen [1]). Diese allgemeine quantentheoretische Vorzeichenbestimmung fällt mit der entsprechenden klassischen zusammen. Wir wollen im folgenden immer voraussetzen, daß die erwähnte Frequenzdifferenz — und folglich $\mathfrak{g}_{nk}^{n'k'}$ — dasselbe Vorzeichen wie $(k' - k)$ hat. Diese Voraussetzung ist wie bei Wasserstoff, so auch bei allen anderen Atomen (wegen der positiven Sinne der Präzession in der Bahnebene) tatsächlich erfüllt. Es ist also

$$\mathfrak{g}_{nk}^{n'k'} = (k' - k) \frac{e^2}{8\pi^2 m} \frac{\nu}{\nu_{nk}^{n'k'}} \frac{f_{nk}^{n'k'}}{(\nu_{nk}^{n'k'})^2 - \nu^2}. \tag{22}$$

Faßt man die beiden Übergänge $k+1 \rightarrow k$ und $k-1 \rightarrow k$ zusammen, so wird

$$\mathfrak{g}_{nk}^{n'} = \frac{e^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\nu}{\nu_{nk}^{n'k+1}} \frac{f_{nk}^{n'k+1}}{(\nu_{nk}^{n'k+1})^2 - \nu^2} - \frac{\nu}{\nu_{nk}^{n'k-1}} \frac{f_{nk}^{n'k-1}}{(\nu_{nk}^{n'k-1})^2 - \nu^2}\right). \tag{22a}$$

Diese Formel entspricht unserer früheren klassischen Formel (12a).

b) Bei der Anwesenheit eines Magnetfeldes [2]) setzt sich der Vektor $\mathfrak{g}$ aus einzelnen Summanden $\mathfrak{g}_{nkm}^{n'k'm'}$, welche diesem Felde parallel sind und deren Richtung durch das Vorzeichen von $(\nu_{nkm}^{n'k'm'} - \nu_{nm}^{n'k'})$ bestimmt ist, zusammen. Dabei ist zu beachten, daß die magnetische Zusatzenergie

---

[1]) $\nu_n^{n'}$ bedeutet die Frequenz, welche beim Fehlen der Präzession ausgestrahlt wurde.

[2]) Die nachfolgenden Überlegungen beziehen sich nicht nur auf die Wasserstoffatome, sondern auch auf Alkaliatome, bei welchen die Quantenzahl k eine wesentliche Rolle spielt, für den Fall eines genügend starken Feldes.

eines Elektrons $W_m = -\mu H \cos\theta = -\mu H \frac{m}{k}$ bei positivem μ sich mit wachsendem m vermindern sollte. Da aber wegen der negativen Ladung des Elektrons sein magnetisches Moment μ auch negativ — d. h. dem Drehimpuls entgegengesetzt gerichtet — ist, so muß das Vorzeichen von $(\nu_{nkm}^{n'k'm'} - \nu_{nk}^{n'k'})$ mit dem Vorzeichen von $(m' - m)$ übereinstimmen [1]). Betrachtet man also die mit den magnetischen Kraftlinien gleichgerichteten Vektoren als positive skalare Größe, so kann man setzen

$$\mathfrak{g}_{nkm}^{n'k'm'} = (m' - m) \frac{e^2}{8\pi^2 m} \frac{\nu}{\nu_{nkm}^{n'k'm'}} \frac{f_{nkm}^{n'k'm'}}{(\nu_{nkm}^{n'k'm'})^2 - \nu^2}. \tag{23}$$

Wir führen eine zu (22a) analoge Größe $\mathfrak{g}_{nkm}^{n'k'} = \mathfrak{g}_{nkm}^{n'k'm+1} + \mathfrak{g}_{nkm}^{n'k'm-1}$ ein, welche den Beitrag von zwei zirkular polarisierten Zeemankomponenten einer Linie zum Vektor $\mathfrak{g}$ darstellt [2]). Setzen wir $\nu_{nkm}^{n'k'm\pm 1} = \nu_{nk}^{n'k'} \pm \nu_H$, wo $o_H = \frac{|e| H}{4\pi c m} > 0$ die Larmorfrequenz (Konstante der Zeemanspaltung) bedeutet, und entwickeln nach Potenzen von o_H, so ergibt sich für die zwei ersten Terme von $\mathfrak{g}_{nkm}^{n'k'}$ (nullter und erster Ordnung in o_H):

$$(\mathfrak{g}_{nkm}^{n'k'})^{(0)} = \frac{e^2}{8\pi^2 m} \frac{\nu}{\nu_{nk}^{n'k'}} \frac{f_{nkm}^{n'k'm+1} - f_{nkm}^{n'k'm-1}}{(\nu_{nk}^{n'k'})^2 - \nu^2} \tag{23a}$$

und

$$(\mathfrak{g}_{nkm}^{n'k'})^{(1)} = -\frac{e^2}{4\pi^2 m} \nu\, o_H \frac{f_{nkm}^{n'k'm+1} + f_{nkm}^{n'k'm-1}}{((\nu_{nk}^{n'k'})^2 - \nu^2)^2}$$

$$- \frac{e^2}{8\pi^2 m} \nu\, o_H \frac{f_{nkm}^{n'k'm+1} + f_{nkm}^{n'k'm-1}}{(\nu_{nk}^{n'k'})^2 ((\nu_{nk}^{n'k'})^2 - \nu^2)}. \tag{23b}$$

Dieser zweite Term stellt den gewöhnlichen „diamagnetischen" Anteil des totalen Faradayeffektes dar. Er unterscheidet sich von dem entsprechenden Ausdruck der klassischen Theorie (15b) durch das Auftreten eines weiteren Gliedes zu dem gewöhnlichen in $1/\nu_a^2 - \nu^2$ quadratischen Gliede, welches der ersten Potenz von $\nu_a^2 - \nu^2$ umgekehrt proportional ist. Dieses Glied macht sich daher nur in relativer Entfernung von der entsprechenden Spektrallinie $\nu_a = \nu_{nk}^{n'k'}$ bemerkbar. Um den tatsächlich beobachteten Faradayeffekt darzustellen, müssen wir noch den Umstand

---

[1]) Dies kann man auch so deuten, daß die Frequenz der Präzession um die Feldrichtung $\nu_H = \frac{eH}{4\pi mc}$ negativ ist.

[2]) Dabei sind zwei Übergänge zu demselben Grundniveau nkm gemeint.

berücksichtigen, daß bei gegebenen, den Normalzustand definierenden Werten von n und k die magnetische Quantenzahl m verschiedene Werte im Intervall $(-k, +k)$ annehmen kann. Der entsprechende Mittelwert von $\mathfrak{g}_{n k m}^{n' k'}$, auf ein einziges Atom bezogen, drückt sich offenbar durch

$$\mathfrak{g}_{n k}^{n' k'} = \sum_{m=-k}^{+k} p_m \, \mathfrak{g}_{n k m}^{n' k'}$$

aus, oder, nach (21), wo j durch k ersetzt werden muß,

$$\mathfrak{g}_{n k}^{n' k'} = a_H \frac{1}{k(2k+1)} \sum_{m=-k}^{k} m \, \mathfrak{g}_{n k m}^{n' k'}, \tag{24}$$

mit der Abkürzung

$$a_H = \frac{\mu H}{k T} \quad (k = \text{Boltzmannsche Konstante}).$$

Beschränkt man sich auf die Größen erster Ordnung in H, so ist diese Mittelung für $\mathfrak{g}_{n k m}^{n' k'})^{(1)}$ unwesentlich. Dagegen ergibt sich für die nullte Näherung, die sonst — d. h. bei der Gleichwahrscheinlichkeit aller m-Werte — keinen Beitrag zum Drehungsvermögen des betreffenden Körpers geben würde, ein von Null verschiedener Wert, nämlich

$$(\mathfrak{g}_{n k}^{n' k'})^{(0)} = \frac{e^2}{8 \pi^2 m} \frac{\nu a_H}{\nu_{n k}^{n' k'}} \frac{\sum_{m=-k}^{k} m \left(f_{n k m}^{n' k' m+1} - f_{n k m}^{n' k' m-1}\right)}{k(2k+1)\left((\nu_{n k}^{n' k'})^2 - \nu^2\right)}. \tag{24 a}$$

Dieser Wert des gyrometrischen Vektors stellt den von **Dorfmann** und **Ladenburg** behaupteten Orientierungsanteil des Faradayeffektes bei paramagnetischen Körpern dar.

Nach der klassischen Theorie sollte man erwarten, daß die Größe (24 a) identisch ist mit dem Produkt des ohne Feld durch den gewichteten Mittelwert von $\cos\theta = \frac{m}{k}$, d. h. durch

$$[\overline{\cos\theta}] = \sum_{m=-k}^{k} p_m \frac{m}{k} = a_H \frac{\sum m^2}{k^2 (2k+1)} \tag{24 b}$$

berechneten Vektors $|\mathfrak{g}_{n k}^{n' k'}|_{H=0}$. Trifft diese Forderung auch bei der Quantentheorie zu, so sollte zwischen den Übergangsstärken $f_{n k}^{n' k'}$ und $f_{n k m}^{n' k' m'}$ die folgende Beziehung bestehen:

$$f_{n k}^{n' k'} \sum_{-k}^{+k} \frac{m^2}{k^2} = \pm \sum_{-k}^{k} \frac{m}{k} \left(f_{n k m}^{n' k' m+1} - f_{n k m}^{n' k' m-1}\right), \tag{25}$$

wo das obere Vorzeichen dem Falle $k' = k + 1$, und das untere dem Falle $k' = k - 1$ entspricht. In Wirklichkeit aber ist, wie wir es sofort

sehen werden, diese Beziehung für kleine Werte von k nur angenähert erfüllt und wird nur für große Werte der Qantenzahlen, d. h. beim Übergang zur klassischen Theorie, streng gültig.

Da die Stärken der verschiedenen Quantenübergänge den Übergangswahrscheinlichkeiten proportional sind, so müssen sie bei genügend kleinen Frequenzdifferenzen (bei den Zeemankomponenten ist diese Bedingung tatsächlich erfüllt) einfach proportional der ausgestrahlten Energie sein. In der klassischen Theorie sind diese Energien proportional den Amplitudenquadraten der entsprechenden harmonischen Schwingungen. — Betrachten wir eine dem Übergang $(n'k') \rightarrow (n k)$ zugeordnete zirkulare Schwingung mit dem Radius ϱ. Die ausgestrahlte Energie sei $2 C \varrho^2$, wo C einen Proportionalitätskoeffizienten bedeutet. Zerlegt man diese Schwingung in drei andere, die den Übergängen $m' - m = +1, -1, 0$ zugeordnet sind, so sind die entsprechenden Energien gleich

$$E_1 = 2 C \varrho^2 \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right)^2, \quad E_{-1} = 2 C \varrho^2 \left(\frac{1 - \cos\theta}{2}\right)^2, \quad E_0 = C \varrho^2 \sin^2\theta.$$

Die Summe dieser Energien muß offenbar unabhängig von θ gleich $2 C \varrho^2$ bleiben. Dementsprechend setzt man für die Stärke der zugeordneten Quantenübergänge (Summenregel):

$$f_{nkm}^{n'k'm+1} + f_{nkm}^{n'k'm-1} + f_{nkm}^{n'k'm} = f_{nkm+1}^{n'k'm} + f_{nkm-1}^{n'k'm} + f_{nkm}^{n'k'm} = f_{nk}^{n'k'}. \quad (26)$$

Ferner muß im Mittel für verschiedene (als gleichwahrscheinlich betrachte) Orientierungen das ausgestrahlte Licht, nach der klassischen Theorie, für jede Beobachtungsrichtung unpolarisiert bleiben. Dies bedeutet $\frac{1}{2}\overline{E_1} + \frac{1}{2}\overline{E_{-1}} = \overline{E_0}$, wenn alle Orientierungen erlaubt sind; diese Gleichung ist wegen $\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{3}$ offenbar erfüllt. — Die entsprechende Forderung für die Übergangsstärken (Polarisationsregel) lautet:

$$\frac{1}{2} \sum_{m=-k}^{m=k} \left(f_{nkm}^{n'k'm+1} + f_{nkm}^{n'k'm-1}\right) = \sum f_{nkm}^{n'k'm}. \quad (26\,\mathrm{a})$$

Die Bedingungen (26) und (26 a) sind, wenn man auch dazu die Symmetrieregel $f_{nkm}^{n'k'm'} = f_{nk-m}^{n'k'-m'}$ (gleiche Intensität von entgegengesetzt gleich verschobenen Zeemankomponenten) und die „Randbedingung", d. h. das Verschwinden von $f_{nkm}^{n'k'm'}$ für $|m| = k + 1$ oder $|m'| = k' + 1$, hinzufügt, noch ungenügend für eine eindeutige Bestimmung der Funktionen $f_{nkm}^{n'k'm'}$ bei gegebener $f_{nk}^{n'k'}$. Verlangt man aber im Anschluß an die klassischen Formeln für E_1, E_{-1}, E_0, daß diese Funktionen quadratisch

in m (oder m/k, wobei $m/k = \cos\theta$ für den Grundzustand $n\,k\,m$ ist) seien, so ergibt sich — und zwar, wie es Hönl[1]) und Kronig[2]) gezeigt haben — in ganz eindeutiger Weise:

$$\left.\begin{aligned} f_{nkm}^{n'k+1\,m+1} &= \frac{P}{2}(k+m+1)(k+m+2), \\ f_{nkm}^{n'k+1\,m-1} &= \frac{P}{2}(k-m+1)(k-m+2), \\ f_{nkm}^{n'k+1\,m} &= P(k+1+m)(k+1-m), \\ P &= \frac{f_{nk}^{n'k+1}}{(k+1)(2k+3)} \end{aligned}\right\} \qquad (26\,\text{b})$$

und

$$\left.\begin{aligned} f_{nkm}^{n'k-1\,m+1} &= \frac{Q}{2}(k-m)(k-m-1), \\ f_{nkm}^{n'k-1\,m-1} &= \frac{Q}{2}(k+m)(k+m-1), \\ f_{nkm}^{n'k-1\,m} &= Q(k+m)(k-m), \\ Q &= \frac{f_{nk}^{n'k-1}}{k(2k-1)}. \end{aligned}\right\} \qquad (26\,\text{c})$$

Setzt man diese Hönlschen Ausdrücke in die rechte Seite der Gleichung (25) ein, so findet man für den Fall $k' = k-1$ volle Übereinstimmung mit der linken. Dagegen bekommt man für den Fall $k' = k+1$ auf die rechte Seite $f_{nn}^{n'k+1}\sum\frac{m^2}{k(k+1)}$, d. h. $\frac{m^2}{k(k+1)}$ anstatt $\frac{m^2}{k^2}$.

Man könnte diese Diskrepanz durch eine Ungenauigkeit der Formeln (26 b) und (26 c) erklären; eine solche Erklärung scheint aber ganz unbegründet zu sein, und es muß daher geschlossen werden, daß zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie in dieser Hinsicht[3]) ein prinzipieller Gegensatz vorhanden ist.

Die dargestellten Überlegungen, welche sich auf den Fall der Wasserstoff- und Alkaliatome im starken Magnetfeld beziehen, lassen sich — mit gewissen Beschränkungen — auf den Fall der Rumpfatome mit einem Leuchtelektron bei vollständiger Abwesenheit dieses Feldes übertragen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925; auch Sommerfeld und Hönl, Berl. Akad. 1925, S. 191.

[2]) ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925.

[3]) D. h. hinsichtlich der Berechnung des Vektors g für orientierte Atome ohne direkte Berücksichtigung des orientierenden Feldes. Vielleicht kann dieser Gegensatz mittels der neuen Quantenmechanik aufgehoben werden.

Dabei muß man nur die magnetische Quantenzahl m durch die innere j ersetzen, und den Gewichtsfaktor p_j durch $2j + 1$ — die Anzahl der unzerlegten Zustände, die einem durch nkj charakterisierten Energieniveau zugeordnet sind. Diese Analogie ist aber unvollständig, da ein Rumpfatom ohne Feld ein entartetes System ist. Klassisch könnte man es als Grenzfall eines verschwindenden Feldes behandeln und auf diese Weise den feldlosen Wert des Vektors $\mathfrak{g}$ bestimmen (§ 3c). Wegen des oben erwähnten Gegensatzes zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie erscheint eine genaue quantentheoretische Bestimmung des gyrometrischen Vektors für Rumpfatome beim Fehlen eines äußeren Feldes als prinzipiell unmöglich (siehe unten).

c) Wir wenden uns daher dem allgemeinen Falle — eines Alkaliatoms (Rumpfatoms mit einem Leuchtelektron) im schwachen Magnetfeld — zu. Dabei setzt sich der gyrometrische Vektor aus dem Felde paralleler Summanden

$$\mathfrak{g}_{nkjm}^{n'k'j'm'} = (m' - m) \frac{e^2}{8\pi^2 m} \frac{\nu}{\nu_{nkjm}^{n'k'j'm'}} \frac{f_{nkjm}^{n'k'j'm'}}{(\nu_{nkjm}^{n'k'j'm'})^2 - \nu^2} \qquad (27)$$

zusammen, deren Vorzeichen (Richtung) nach derselben Regel wie oben im Falle des normalen Zeemaneffektes definiert werden muß. Dieser Umstand ist nicht ganz offenbar, da jetzt, wegen der verschiedenen magnetischen Aufspaltung der Energieniveaus mit verschiedenen kj, die Differenzen $(\nu_{nkjm}^{n'k'j'm'} - \nu_{nkj}^{n'k'j'}) = (m'g' - mg)\,o_H$ (wo g, g' die Landéschen Aufspaltungsfaktoren bedeuten) ein zu $m' - m$ entgegengesetztes Vorzeichen haben können. Die Rechtfertigung dieses Ansatzes ergibt sich aber für den Fall $j' - j \neq 0$ aus dem Vergleich von (27) mit dem entsprechenden Ausdruck für $\mathfrak{g}_{nkj}^{n'k'j'}$ $[H = 0]$[1]) an Hand der Hönlschen Intensitätsformeln. Entwickeln wir nämlich (27) nach Potenzen der Zeemanverschiebung $(m'g' - mg)\,o_H$, und bilden den gewichteten Mittelwert der Glieder nullter Ordnung mit verschiedenen m und zugeordneten m' ($= m \pm 1$), so bekommen wir nach (27) einen zu (24a) ganz analogen Ausdruck für den Teil des gyrometrischen Vektors, der den Orientierungsanteil des Faradayeffektes bestimmt, nämlich

$$(\mathfrak{g}_{nkj}^{n'k'j'})^{(0)} = \frac{e^2}{8\pi^2 m} \frac{\nu\, o_H}{\nu_{nk}^{n'k'}} \frac{\sum_{m=-j}^{+k} m\,(f_{nkjm}^{n'k'j'm+1} - f_{nkjm}^{n'k'j'm-1})}{j(2j+1)\left((\nu_{nkj}^{n'k'j'})^2 - \nu^2\right)}, \qquad (27\text{a})$$

[1]) Nach der klassischen Theorie muß erwartet werden, daß dieser Ausdruck durch eine Formel derselben Art wie (23) dargestellt werden kann.

welcher nach den oben angeführten Hönlschen Formeln (26 b) und (26 c) (wobei k durch j ersetzt werden soll) mit dem Produkt des „feldlosen“ Vektors $(\mathfrak{g}_{nkj}^{n'k'j'})_{H=0}$ durch den gewichteten Mittelwert von $\cos\theta = \frac{m}{j}$ für $j' = j - 1$ exakt für $j' = j + 1$ näherungsweise übereinstimmt [1]). Eine solche Übereinstimmung, welche durch das Korrespondenzprinzip gefordert wird, konnte bei einer anderen Bestimmung des Vorzeichens in (27) nicht immer bestehen. Im Falle $j' = j$ braucht die Vorzeichenregel (27) keine besondere Rechtfertigung. Eine solche Rechtfertigung würde auch unmöglich sein, denn die Übergänge $j' - j = 0$ sollten beim Fehlen des Magnetfeldes der Emission von linear, parallel zur Atomachse, polarisiertem Licht entsprechen und würden keinen Beitrag zum gyrometrischen Vektor geben, falls durch das Fehlen des Feldes keine Entartung des betrachteten Systems hervorgerufen wurde.

Wie wir aber in § 3 c) gesehen haben, geben die der Atomachse parallelen harmonischen Komponenten der Elektronenbewegung, nach der klassischen Theorie, in nullter Näherung einen durch (17 c) dargestellten Beitrag zum gyrometrischen Vektor. Will man diesen Vektor ohne Berücksichtigung des Feldes durch eine der Formel (17 d) entsprechende quantentheoretische Formel definieren, so muß man in dem uns interessierenden „linearen“ Anteil von $\mathfrak{g}$ die Amplitudenquadrate l'^2 nach der allgemeinen Beziehung (12 b) durch $\frac{h}{4\pi^2 m} \frac{f_{nkj}^{n'k'j}}{\nu_{nkj}^{n'k'j}}$ und J_3' durch jh ersetzen. Auf diese Weise bekommt man den folgenden quantentheoretischen Ausdruck für den dem Übergang $j' - j = 0$ entsprechenden Anteil des „feldlosen“ gyrometrischen Vektors

$$\mathfrak{g}_{nkj}^{n'k'j} = -\frac{e^2}{8\pi^2 mj} \frac{\nu}{\nu_{nkj}^{n'k'j}} \frac{f_{nkj}^{n'k'j}}{(\nu_{nkj}^{n'k'j})^2 - \nu^2}. \tag{27 b}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von den den Übergängen $j' - j = \pm 1$ entsprechenden Ausdrücken [vgl. z. B. die Formel (23), wo die Quanten-

---

[1]) Wenn man statt j, nach Landé $j + \frac{1}{2} = J$ als die innere Quantenzahl betrachtet und $\cos\theta = \frac{m}{J}$ setzt, so ergibt sich in beiden Fällen eine Diskrepanz, nämlich für $J' = J - 1$, $\frac{1}{J\left(J - \frac{1}{2}\right)}$ und für $J' = J + 1$, $\frac{1}{J\left(J + \frac{1}{2}\right)}$, anstatt von $\frac{1}{J^2}$ $\left(\text{in dem Ausdruck } \Sigma \cos^2\theta = \Sigma \frac{m^2}{J^2}\right)$.

zahl m durch j zu ersetzen ist] nur durch das Auftreten des Faktors $\frac{1}{j}$. — Wenn die Definition des gyrometrischen Vektors ohne Berücksichtigung des Magnetfeldes quantentheoretisch zulässig wäre, so müßte das Produkt von (27 b) durch den gewichteten Mittelwert von $\cos\theta$ mit (27 a) identisch sein. Es sollte also zwischen den Übergangsstärken f_j^j, f_{jm}^{jm+1} und f_{jm}^{jm-1} (die Indizes n, k lassen wir der Einfachheit halber weg) die folgende zu (25) analoge Beziehung bestehen:

$$-\frac{f_j^j}{j}\sum_{-j}^{+j}\frac{m^2}{j^2} = \sum_{-j}^{+j}\frac{m}{j}\left(f_{jm}^{jm+1} - f_{jm}^{jm-1}\right). \tag{28}$$

Die Hönlschen Formeln für den betrachteten Fall lauten [1])

$$\left.\begin{aligned} f_{jm}^{jm+1} &= \frac{R}{2}(j+m+1)(j-m), \\ f_{jm}^{jm-1} &= \frac{R}{2}(j-m+1)(j+m), \quad f_{jm}^{jm} = R\,m^2. \end{aligned}\right\} \tag{28 a}$$

wobei

$$R = \frac{f_j^j}{j(j+1)}.$$

Setzen wir die obigen Ausdrücke für f_{jm}^{jm+1} und f_{jm}^{jm-1} in die rechte Seite von (28) ein, so reduziert sie sich auf

$$-\frac{f_j^j}{j+1}\sum_{-j}^{+j}\frac{m^2}{j^2},$$

unterscheidet sich also von der linearen Seite durch den Faktor $\frac{j}{j+1}$ [2]). Für große Quantenzahlen wird dieser Faktor belanglos; prinzipiell aber

---

[1]) Diese Formeln entsprechen den klassischen Energieverhältnissen

$$E_1 : E_{-1} : E_0 - \frac{1}{2}\sin^2\theta : \frac{1}{2}\sin^2\theta : \cos^2\theta$$

der zum Magnetfeld senkrechten (zirkularen) Komponenten und der parallelen (linearen) Komponenten einer der Atomachse parallelen linearen Schwingung.

[2]) Nach der Landéschen Normierung muß man (28) durch

$$-\frac{f_J^J}{J}\sum_{-(J-\frac{1}{2})}^{J-\frac{1}{2}}\frac{m^2}{J^2} = \sum_{-(J-\frac{1}{2})}^{J-\frac{1}{2}}\frac{m}{J}\left(f_{Jm}^{Jm+1} - f_{Jm}^{Jm-1}\right)$$

ersetzen. Ersetzt man in den Hönlschen Formeln j durch $J - \frac{1}{2}$ (dabei werden sie mit den Kronigschen identisch), so erhält man auf der rechten Seite dieser

bleibt der oben erwähnte Gegensatz zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie auch im betrachteten Falle ($j' - j = 0$) bestehen. Es sei bemerkt, daß der Beitrag der Übergänge $j' - j = 0$ zum Orientierungsanteil des gyrometrischen Vektors im Verhältnis zu den Beiträgen, welche von den Übergängen $j' - j = \pm 1$ herrühren, mit wachsendem j abnimmt, d. h. (wegen $j \leqq k \leqq n$) im Grenzfall großer Quantenzahlen verschwindet[1]).

Für kleine Quantenzahlen dagegen kann dieser Beitrag sehr beträchtlich werden.

Was den diamagnetischen Anteil des Faradayeffektes anbetrifft, so bestimmt er sich durch den (ungemittelten) Term erster Ordnung von $\mathfrak{g}$. Der Betrag von $\mathfrak{g}^{(1)}$, welcher einer einzelnen Zeemankomponente zukommt, drückt sich dabei durch die folgende zu (23) analoge Formel aus:

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{g}_{nkjm}^{n'k'j'm'})^{(1)} = -\frac{e^2}{4\pi^2 m}\,\nu\,\sigma_k\,(m'-m)\,(m'g'-mg)\left\{\frac{f_{nkjm}^{n'k'j'm'}}{[(\nu_{nkj}^{n'k'j'})^2-\nu^2]^2}\right.\\ \left.+\frac{1}{2}\,\frac{f_{nkjm}^{n'k'j'm'}}{(\nu_{nkj}^{n'k'j'})^2\left((\nu_{nkj}^{n'k'j'})^2-\nu^2\right)}\right\}.\end{aligned}\right\} \quad (29)$$

Der einer bestimmten (unzerlegten) Multiplettlinie entsprechende Betrag von $\mathfrak{g}^{(1)}$ ergibt sich aus (29) durch Summierung nach m und m'.

Zur Erläuterung der Formeln (27a) und (29) wollen wir sie auf die Berechnung des von den beiden D-Linien des Natriums herrührenden Anteils des gyrometrischen Vektors anwenden.

Es sei daran erinnert, daß man bei Dublettermen mit halbzahligen j und m operieren soll $\left(j_{\max} = k - \frac{1}{2},\ m_{\max} = j_{\max}\right)$.

Gleichung $-\frac{f_J^J}{J}\sum_{-(J-\frac{1}{2})}^{J-\frac{1}{2}}\frac{m^2}{\left(J+\frac{1}{2}\right)\left(J-\frac{1}{2}\right)}$, also $\frac{1}{\left(J+\frac{1}{2}\right)\left(J-\frac{1}{2}\right)}$ anstatt $\frac{1}{J^2}$. Um eine Übereinstimmung zwischen den beiden Seiten zu erzielen, hätte man in dem betrachteten Falle $\cos\theta = \frac{m}{\sqrt{\left(J+\frac{1}{2}\right)\left(J-\frac{1}{2}\right)}}$ zu setzen (dagegen $\cos\theta = \frac{m}{\sqrt{J\left(J\pm\frac{1}{2}\right)}}$ für den Fall $J' - J = \pm 1$).

[1]) Dasselbe gilt auch in der klassischen Theorie für sehr große Werte des resultierenden Impulsmomentes des Atoms; die durch das Fehlen des Magnetfeldes verursachte Entartung wird praktisch unmerklich.

Nach der klassischen Theorie der Dispersion ist die Anzahl der Elektronen, welche dem D-Dublett zugeordnet sind, gleich 1 (pro Atom). Dies bedeutet nach Ladenburg[1]), daß die Summe der beiden Übergangsstärken f_{D_1} und $f_{D_2} = 3$ ist. Die Erforschung der Dispersionskurve zwischen den beiden Linien (oder die Messung ihrer relativen Intensitäten) ergibt dabei $f_{D_2} = 2 f_{D_1}$, so daß $f_{D_1} = 1$, $f_{D_2} = 2$ zu setzen ist. Dabei ist f_{D_2} eine Abkürzung für das Symbol $f_{1\,1\,{}^1/_2}^{2\,2\,{}^3/_2}$ und f_{D_1} für $f_{1\,1\,{}^1/_2}^{2\,2\,{}^1/_2}$, welche den Übergängen ($1\,\mathfrak{s} - 2\,\mathfrak{p}_1$) bzw. ($1\,\mathfrak{s} - 2\,\mathfrak{p}_2$) entsprechen.

Nach den Hönlschen Formeln (26 b), wo k durch $j = \frac{1}{2}$ zu ersetzen ist, bekommen wir für die Stärken der σ-Zeemankomponenten von D_2 (im folgenden werden wir bei Indizierung der „f“ nur die Zahlen j und m berücksichtigen, also einfach $f_{jm}^{j'm'}$ schreiben):

$$f_{{}^1/_2\,{}^1/_2}^{{}^3/_2\,{}^3/_2} = f_{{}^1/_2\,-{}^1/_2}^{{}^3/_2\,-{}^3/_2} = 1, \quad f_{{}^1/_2\,{}^1/_2}^{{}^3/_2\,-{}^1/_2} = f_{{}^1/_2\,-{}^1/_2}^{{}^3/_2\,+{}^1/_2} = \frac{1}{3}.$$

Die entsprechenden Aufspaltungen $m'g' - mg$ sind gleich[2]) $\left(\text{da } g = 2,\ g' = \frac{4}{3}\right) \pm 1$ und $\pm \frac{5}{3}$. Deshalb erhalten wir

$$\sum_{m,\,m'} (m' - m)(m'g' - mg) f_{jm}^{j'm'} = 2\left(1 + \frac{5}{9}\right),$$

und folglich, nach (27 b):

$$\mathfrak{g}_{D_2}^{(1)} = -\frac{7}{9}\,\frac{e^2}{\pi^2 m}\,\nu\, o_H \left\{\frac{1}{(\nu_2^2 - \nu^2)^2} + \frac{1}{2}\,\frac{1}{\nu_2^2(\nu_2^2 - \nu^2)}\right\},$$

wo $\nu_2 = \nu_{D_2}$ bedeutet.

In derselben Weise finden wir für die σ-Komponenten von D_1

$$f_{{}^1/_2\,-{}^1/_2}^{{}^3/_2\,{}^1/_2} = f_{{}^1/_2\,{}^1/_2}^{{}^3/_2\,-{}^1/_2} = \frac{2}{3}, \quad (m'g' - mg) = \pm \frac{4}{3},$$

$$\sum_{m\,m'} (m' - m)(m'g' - mg) f_{jm}^{j'm'} = 2 \cdot \frac{8}{9},$$

und dementsprechend

$$\mathfrak{g}_{D_1}^{(1)} = -\frac{4}{9}\,\frac{e^2}{\pi^2 m}\,\nu\, o_H \left\{\frac{1}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2} + \frac{1}{2\,\nu_1^2(\nu_1^2 - \nu^2)}\right\}.$$

---

[1]) D. h. der Summe der Freiheitsgrade eines (quasielastisch gebundenen) Elektrons.

[2]) Siehe z. B. Back und Landé, Zeemaneffekt usw.

Was den Orientierungsanteil von $\mathfrak{g}$ anbetrifft, so bestimmt er sich nach (29 a) durch die Summe

$$\sum_m m\,(f_{jm}^{j'm+1} - f_{jm}^{j'm-1}),$$

welche für D_2 den positiven Wert $\frac{2}{3}$ und für D_1 den entgegengesetzten Wert $-\frac{2}{3}$ erhält. Da $j(2j+1) = 1$, so wird

$$\overline{\mathfrak{g}_{D_2}^{(0)}} = \frac{e^2}{12\pi^2 m}\,\frac{\nu a_H}{\nu_2}\,\frac{1}{\nu_2^2 - \nu^2}, \quad \overline{\mathfrak{g}_{D_1}^{(0)}} = -\frac{e^2}{12\pi^2 m}\,\frac{\nu a_H}{\nu_1}\,\frac{1}{\nu_1^2 - \nu^2},$$

Der Orientierungsanteil des magnetischen Drehungsvermögens bei Na (und anderen Alkalien) muß also außerhalb der D-Dubletts praktisch verschwinden. Innerhalb und in der Nähe der D-Linie wird er neben dem viel stärkeren „diamagnetischen“ Anteil, welcher in $\frac{1}{\nu_a^2 - \nu^2}$ quadratisch ist, kaum bemerkbar sein.

Die Tatsache, daß der Orientierungsanteil des Faradayeffektes von Null verschieden sein kann, wollen wir noch an dem Beispiel des Thalliums erläutern. Dies Element ist dadurch gekennzeichnet, daß sein Normalzustand einem $\mathfrak{p}_2$ (und nicht $\mathfrak{s}$) Energieniveau entspricht. Dabei kommen in Betracht zwei Spektralserien, welche den Übergängen $\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{d}_3$ und $\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{s}$ entsprechen.

1. Für die Linien $\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{d}_2$ ist $j = \frac{1}{2}$, $j' = \frac{3}{2}$. Lassen wir die Stärke des Übergangs $f_{1/2}^{3/2}$ unbestimmt ($= f_1$), so bekommen wir, ebenso wie bei der D_2-Linie des Natriums ($f_1 = 2$): $f_{jm}^{j'm'} = \frac{1}{2} f_1$ für $m' = \pm\frac{3}{2}$ $\left(m = \pm\frac{1}{2}\right)$ und $f_{jm}^{j'm'} = \frac{1}{6} f_1$, für $m' = \mp\frac{1}{2}$ $\left(m = \pm\frac{1}{2}\right)$. Die entsprechenden magnetischen Aufspaltungen $m'g' - mg$ sind gleich $\frac{13}{15}$ bzw. $\frac{11}{15}$.

Daraus folgt für die Ausdrücke, welche den „paramagnetischen“ und „diamagnetischen“ Anteil des gyrometrischen Vektors bestimmen, nach (27 a) und (29),

$$P \equiv \frac{1}{j(2j+1)} \sum m\,(f_{jm}^{j'm+1} - f_{jm}^{j'm-1}) = \frac{1}{3} f_1,$$

und

$$Q \equiv \sum (m' - m)(m'g' - mg) f_{jm}^{j'm'} = 2 f_1 \left(\frac{1}{2}\cdot\frac{13}{15} + \frac{1}{6}\cdot\frac{11}{15}\right) = \frac{10}{9} f_1.$$

2. Die Linien $\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{s}$ sind durch $j = j' = \frac{1}{2}$ charakterisiert. Nach den Formeln (28 a) erhalten wir: $f_{jm}^{jm'} = \frac{2}{3} f_0$ für $m' = \pm \frac{1}{2}$, $m = \mp \frac{1}{2}$ $(f_0 = f_{1/2}^{1/2})$, und $m' g' - m g = \pm \frac{4}{3}$. In diesem Falle wird

$$P = -\frac{2}{3} f_0, \quad Q = \frac{8}{9} f_0.$$

Der Orientierungsanteil des Faradayeffektes bei Thallium ist also wie für die Linien $\mathfrak{p} - \mathfrak{d}$ so auch für die Linien $\mathfrak{p} - \mathfrak{s}$ von Null verschieden, dabei für die ersteren positiv und für die letzteren negativ.

Auf die numerischen Rechnungen für andere Elemente und Serien werden wir hier nicht eingehen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. W. Pauli für manche wertvolle Ratschläge und ständige Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Dem International Education Board, dessen Stipendium meine Auslandsreise ermöglicht hat, bin ich auch besten Dank schuldig.

Hamburg, Januar 1926.

Über den Comptoneffekt bei γ-Strahlen.

Von G. Hoffmann in Königsberg (Pr.).

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1926.)

Messungen an der durch ein starkes Radiumpräparat in Kohle erregten Sekundärstrahlung geben hinsichtlich der Abhängigkeit der Wellenlänge — abgeleitet aus Veränderung des Absorptionskoeffizienten — von der Richtung der Strahlung eine sehr gute Übereinstimmung mit der Compton-Debyeschen Theorie.

Die Messungen der Veränderung der Härte sekundärer γ-Strahlen, die Compton 1921[1]) ausführte und die er später[2]) bei der Zusammenstellung von Messungen zur Prüfung der von ihm aufgestellten Theorie mit Beobachtungen an Röntgenstrahlen vereinigte, sind nur mit mäßig scharfer Strahlenbegrenzung und nur über wenige Winkel durchgeführt. Auch die Absorptionskoeffizienten ließen sich wegen der Kleinheit der Effekte nur mit mäßiger Genauigkeit bestimmen. Ich habe im folgenden versucht, durch Verfeinerung der Meßmethode das experimentelle Material zu ergänzen.

Die Heranziehung von Messungen an harten γ-Strahlen zur Prüfung des Comptoneffektes unterliegt der Schwierigkeit, daß eine direkte Wellenlängenbestimmung der hier in Frage kommenden γ-Strahlen bisher nicht gelungen ist. Daher muß die bei Röntgenstrahlen bewährte Beziehung zwischen Absorption und Wellenlänge auf γ-Strahlen extrapoliert werden, um aus der Absorption die Wellenlänge zu errechnen. Die Berechtigung zu dieser Extrapolation ist durch die kürzlich erschienenen Arbeiten von Ahmad[3]) und Ahmad und Stoner[4]) über Absorption harter γ-Strahlen sehr gestützt worden. Sie bildet auch für die Verwertung meiner Messungen die Grundlage.

1. Apparatanordnung. Die Apparatur benutzt den auch bei früheren Anordnungen[5]) verwandten Drahtionisationsraum, für den vorliegenden Zweck passend geformt, der in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäß eingebaut ist. Es wird so in bekannter Weise die Wandwirkung ausgeschaltet und eine sehr merkliche Steigerung der Meßgenauigkeit schwacher Ionisation erreicht.

---

[1]) A. H. Compton, Phil. Mag. **41**, 760, 1921.
[2]) Derselbe, ebenda **46**, 897, 1923.
[3]) N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 507, 1924.
[4]) N. Ahmad und E. C. Stoner, ebenda **106**, 8, 1924.
[5]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **25**, 177, 1924.

Als Strahler diente ein Radiumpräparat von 30 mg Radiumgehalt. Es war zur Elimination der weichen Strahlung stets umgeben von einem Bleimantel von 1 cm Stärke.

Wegen der großen Empfindlichkeit der Meßanordnung war es notwendig, alle direkte Radiumwirkung sorgfältig auszuschalten. Dies wurde in sehr vollkommener Weise bewirkt durch eine Bleipanzerung von 32 cm Stärke, die von meinen Höhenstrahlungsmessungen[1]) herrührte und zu dem vorliegenden Zweck mehr wie ausreichend war. Durch den Bleimantel führte ein exakt hergestellter Spalt von 5 cm Höhe und 1 cm Weite, der 5 cm hinter dem Eingang durch Bleiplatten verschiedener Dicke geschlossen werden konnte. Die zum Einfügen dieser Bleiplatten notwendigen Öffnungen konnten durch exakt schließende Einsatzstücke ausgefüllt werden. Ebenso konnte der ganze Spalt durch genau passende Bleistreifen geschlossen werden. Fig. 1 zeigt die Anordnung im Grundriß und in kleiner Skizze die Anordnung der Drähte N im Ionisationsraume im Aufriß.

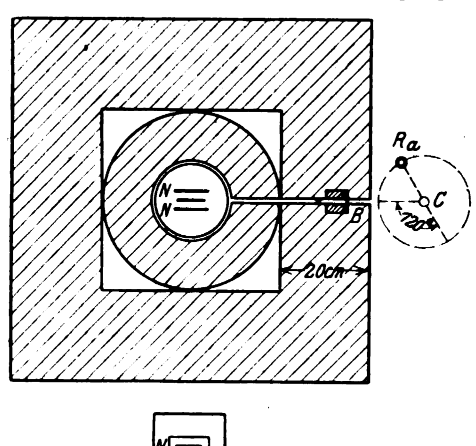


Fig. 1.

Die Streustrahlung ging aus von einem zylindrischen Kohlestab C von 8 cm Länge und 15 mm Durchmesser. Um von störenden Sekundärstrahleneinflüssen möglichst frei zu sein, waren Kohle und Radium an Fäden aufgehängt. Das Radium konnte an einem über einem Teilkreise beweglichen Arm um C herumgeführt werden. Der Abstand der Mitten von Präparat und Sekundärstrahler war bei den Hauptmessungen 10,5 cm. Da stets eine gewisse direkte von der Stellung abhängige Wirkung des Radiums durch Spalt und Absorptionsschirm hindurch vorhanden war, wurde stets abwechselnd mit und ohne C-Strahler beobachtet und die C-Wirkung durch Differenzbildung ermittelt; meistens wurde, um alle Apparaturänderungen auszuschalten, die Beobachtung mit Strahler zwischen zwei äußerlich gleiche Messungen „Radium allein“ eingeschlossen. Die

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. 26, 40 und 669, 1925.

Elektrometerbewegungen wurden photographisch registriert und die Strahlerposition alle 15 bis 20 Minuten gewechselt.

Sehr wesentlich wurde die Meßgenauigkeit dadurch gesteigert, daß die Ionisationsströme kompensiert wurden. Die Kompensationsvorrichtung bestand aus einem großen Walzenwiderstand mit Uhrwerkantrieb (300 Ohm, 100 Windungen, Antriebsgeschwindigkeit etwa eine Umdrehung in einer Viertelstunde), der von einem genau einregulierten gemessenen Strom von 10 bis 100 mA durchflossen wurde. Die zwischen einem Schleifkontakt und dem Ende des Walzendrahtes vorhandene Spannung ist der an das Netz N geschalteten konstanten Spannung vorgeschaltet in dem Sinne, daß bei Bewegung der Walze das Potential von N mit gleichförmiger, passend eingestellter Geschwindigkeit abnimmt und so der Ionisationsstrom durch Influenzwirkung kompensiert wird. Durch diese Anordnung ist es möglich, sehr verschiedene Ströme mit großer Genauigkeit elektrometrisch zu messen. Der Kapazitätskoeffizient zwischen N und der Auffangelektrode war nach früher angegebenen Methoden[1]) bestimmt, so daß die Ströme in $\frac{\text{EQ}}{\text{sec}}$ (elektrische Elementarquanten pro sec) angegeben werden konnten. Die Elektrometerempfindlichkeit betrug $7150\ \frac{\text{EQ}}{\text{mm}}$.

2. Messungen. Welche Meßgenauigkeit sich mit dieser Anordnung erzielen läßt, geht aus der in folgender Tabelle mitgeteilten Probe hervor. Der bei genauen Messungen störende Umstand, daß das Elektrometer nach Aufhebung der Erdung und Anlegen der Duantenspannung in den ersten Minuten einen etwas anderen Gang zeigt wie später — Isolatorennachwirkung —, ist durch die Anwendung der Kompensation ausgeschaltet, da das Elektrometer stundenlang nicht geerdet zu werden braucht. Es bleiben thermische und mechanische Schwankungen, gegen die entsprechende Vorkehrungen getroffen wurden. Eine gewisse Unruhe der Elektrometerkurve ist auch bedingt durch Schwankungen der $\beta\gamma$-Strahlenionisation und schließlich kann auch manchmal die Ionisation, die durch ein α-Teilchen bewirkt ist, das nur mit wenigen Millimetern Bahnlänge in den Ionisationsraum hineingelangte, sich nicht genügend als Stoß hervorheben und daher versehentlich in den gleichförmigen Gang miteingerechnet werden. Verwendet man Summierungen über etwa 1000 sec und mißt die Neigungen auf 1 mm genau, so ist mit einer Genauigkeit

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. 15, 360, 1914.

der Einzelmessung von $\frac{7000\,\mathrm{EQ}}{1000\,\mathrm{sec}} = 7\,\frac{\mathrm{EQ}}{\mathrm{sec}}$ zu rechnen. Da es sich aber nicht um systematische Fehlerquellen handelt, so gibt Mittelwertbildung aus gehäuften Beobachtungen eine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit.

Tabelle 1.

Registrierung Nr. 286. Ra gegen C in 90°-Stellung.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Pb mm	ΔE mm in 10 Min.	J_E EQ/sec	J EQ/sec	J_0 EQ/sec	J_C EQ/sec	S	log S
0	0	— 13,8	— 160	380				
C	0	+ 17,3	+ 200	740	374	366	100	2,000
0	0	— 14,8	— 173	367				
0	1	— 15,9	— 184	356				
C	1	+ 2,8	+ 32	572	362	210	57	1,754
0	1	— 14,8	— 172	368				
0	2	— 16,2	— 188	352				
C	2	— 2,0	— 23	517	356	161	44	1,644
0	2	— 15,5	— 180	360				
0	5	— 15,8	— 183	357				
C	5	— 12,1	— 140	400	358	42	11,5	1,060
0	5	— 15,5	— 180	360				

$$1\,\mathrm{mm/min} = 116\,\frac{\mathrm{EQ}}{\mathrm{sec}};\ J_{\mathrm{Komp.}} = 540\,\frac{\mathrm{EQ}}{\mathrm{sec}}$$

$$\mu_{90^0} = 4{,}3.$$

Kolonne 1 zeigt den Wechsel von Beobachtungen mit und ohne C-Strahler. Kolonne 2 die Dicke der bei B (Fig. 1) eingesetzten Bleischirme in Millimetern. Kolonne 3 die aus den Registrierungen ermittelte Elektrometerbewegung auf 10 Minuten als Einheit reduziert. Hieraus berechnet sich in Kolonne 4 der auf das Elektrometer übergehende Strom in $\frac{\mathrm{EQ}}{\mathrm{sec}}$, und durch Hinzufügung des für alle Messungen in gleicher Größe gehaltenen Kompensationsstromes $J_{\mathrm{Komp.}}$ ergibt sich in Kolonne 5 der durch den Ionisationsraum gegangene Strom. Kolonne 6 enthält den Mittelwert der „Radium allein"-Beobachtungen und 7 durch Differenzbildung die Wirkung des Strahlers. In 8 sind die relativen Intensitäten eingetragen, dazu die Logarithmen in Kolonne 9.

Die Fig. 2 enthält in leicht verständlicher Darstellung die Ergebnisse aller Registrierungen zusammengefaßt. Als Abszisse ist die Dicke des Bleischirmes, als Ordinate dazu der Logarithmus der Intensität (log S) aufgetragen; dabei sind, um ein übersichtliches Bild zu gewinnen, die

Nullpunkte für die Messungen bei den verschiedenen Winkeln zwischen direktem und gestreutem Strahl um gleiche Strecken verschoben.

3. Vergleich mit der Theorie. A. Änderung der Wellenlänge. Die von der Kohle ausgehende Sekundärstrahlung wird in dem Absorptionsschirm teils gestreut (σ) — weitere Verwandlung der Energie

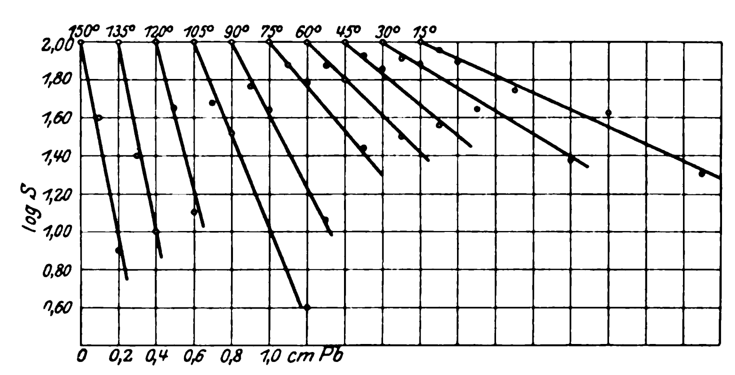


Fig. 2.

in Strahlung anderer Wellenlänge und in Bewegung von Rückstoßelektronen (Comptonprozesse) —, teils völlig absorbiert (τ) — Umwandlung in Elektronenbewegung (Photoelektronen). Die Gesamtabsorption ist also zu zerlegen:

$$\mu = \sigma + \tau, \tag{1}$$

für σ setzen wir mit Compton

$$\sigma = \frac{1}{1 + 2\frac{\Lambda}{\lambda}}\sigma_0; \text{ hierin ist } \Lambda = \frac{h}{mc} = 0{,}0242 \text{ Å.-E.} \tag{2}$$

σ_0 der Wert der klassischen Streuung für ein Elektron.

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^4}{c^4 m^2} = 6{,}64 \,.\, 10^{-25}, \tag{3}$$

für τ setzen wir

$$\tau = b \,.\, \lambda^3 Z^3. \tag{4}$$

In diese experimentell für Röntgenstrahlen gut erprobte Formel, die kürzlich auch von Kramers[1]) in die Theorie hineingearbeitet ist, setzen wir mit Ahmad (l. c.) den von Richtmyer aus Röntgenstrahlenmessungen abgeleiteten Wert ein

$$b = 2{,}29 \,.\, 10^{-2}. \tag{5}$$

---

[1]) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923.

Der so erhaltene Absorptionskoeffizient (μ_e) bezieht sich auf das einzelne Elektron; der experimentell bestimmbare, auf das Zentimeter bezogene Wert μ ergibt sich zu

$$\mu = \frac{Z \cdot N \cdot \varrho}{A} \cdot \mu_e, \tag{6}$$

hierbei ist

Z = Atomnummer, für Blei: $Z = 82$,

N = Loschmidtsche Zahl = $6{,}07 \cdot 10^{23}$,

ϱ = Dichte des Bleies = 11,3,

A = Atomgewicht des Bleies = 207,2.

Es ist dann mit diesen Koeffizienten die gesuchte numerische Beziehung:

$$\mu = \frac{\lambda}{\lambda + 0{,}0484}\, 1{,}80 + 34{,}2 \cdot 10^3 \cdot \lambda^3, \quad \lambda \text{ in Å.-E.} \tag{7}$$

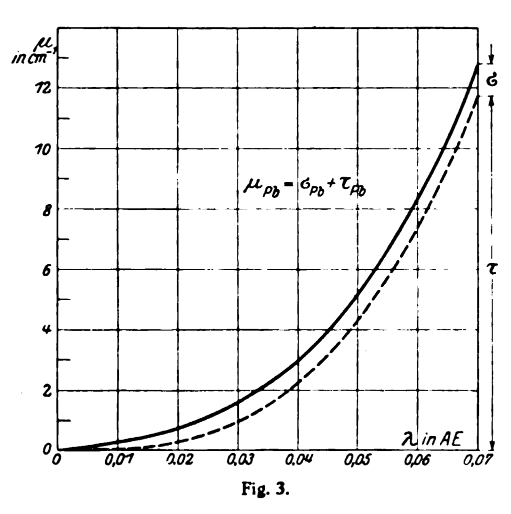


Fig. 3.

Diese Formel ist in Fig. 3 graphisch dargestellt. Man erkennt hier, daß für kurze Wellen selbst für Blei der Anteil der Streuabsorption σ gegen die wahre Absorption τ sehr merkliche Beträge annimmt. Da aber der Absorptionsschirm (vgl. Fig. 1) so eingebaut ist, daß die von ihm ausgehende Streustrahlung im wesentlichen von den umgebenden Bleimassen absorbiert wird — körperlicher Winkel des Spaltes nach der Gefäßseite zu = 0,000 55 —, so ist die Ableitung der λ-Werte durch Einsetzen der gemessenen Werte μ in (7) einwandfrei.

Das Resultat ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Neben den so abgeleiteten λ-Werten der Spalte 3 sind in 4 die Zahlwerte eingesetzt, die sich gemäß der Compton-Debyeschen Theorie berechnen aus

$$\lambda = 0{,}0230 + 0{,}0242\,(1 - \cos\Theta). \tag{8}$$

Die in die Formel (8) eingesetzte Primärwellenlänge 0,0230 ist so gewählt, daß ein möglichst guter Anschluß an das Beobachtungsmaterial erfolgt; die Abweichungen betragen meist nur wenige Prozente.

In Fig. 4 sind in Anlehnung an die entsprechende Figur in der grundlegenden Arbeit von Debye[1]) die Resultate übersichtlich zur Darstellung gebracht.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5
ϑ	$\mu_{beob.}$	$\lambda_{abgel.}$	$\lambda_{ber.}$	$J_{beob.}$
0°	—	—	0,0230	—
15	1,02	0,0240	0,0238	1336
30	1,38	0,0280	0,0262	901
45	1,84	0,0320	0,0301	609
60	2,20	0,0345	0,0352	500
75	2,63	0,0380	0,0409	450
90	4,3	0,0465	0,0472	366
105	5,6	0,0515	0,0534	280
120	9,2	0,0620	0,0593	235
135	11,5	0,0675	0,0643	220
150	11,8	0,0680	0,0681	209
165	—	—	0,0705	—
180	—	—	0,0714	—

Die gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie gibt zugleich eine Stütze für die Berechtigung der benutzten λ, μ-Beziehung.

B. Intensitätsverteilung. Die Frage der Intensitätsverteilung der Streustrahlung ist nach der schönen zusammenfassenden Darstellung von G. Wentzel, „Die Theorien des Comptoneffektes"[2]), vom theoretischen Standpunkte aus besonders interessant, weil sich hier wichtige Entscheidungen treffen lassen. Es sind hier aber recht beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden, weil die Intensitätsvergleichung von Strahlungen verschiedener Wellenlänge gefordert wird. Meine diesbezüglichen Beobachtungen sind in Tabelle 2, Spalte 5 enthalten. Es sind unmittelbar die beobachteten Ionisationsströme angegeben, wie sie ohne Vorsatzbleischirm bei B ermittelt wurden. Die Messungen zeigen das bekannte Überwiegen der Vorwärtsstrahlung und geben im wesentlichen ein mit den Beobachtungen von Compton[3]) und Kohlrausch[4])

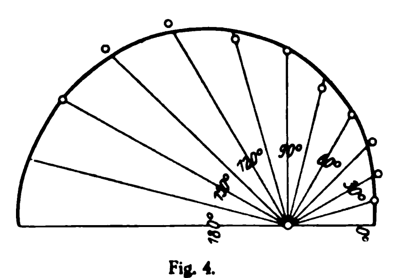


Fig. 4.

[1]) P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

[2]) G. Wentzel, Phys. ZS. **26**, 436, 1925.

[3]) A. H. Compton, Phil. Mag. **41**, 749, 1921.

[4]) K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **128**, 853, 1919; Phys. ZS. **21**, 193, 1920.

übereinstimmendes Bild. Der Abfall auf Seite der rückwärtigen Strahlung ist jedoch nicht so scharf wie bei Compton, was sich aus der Verschiedenheit der benutzten Ionisationskammern erklärt.

Die beobachtete Intensitätsverteilung hängt ferner ab von den Dimensionen des Sekundärstrahlers; die Dicke der für die Strahlung wirksamen Schicht könnte man aus der experimentell bestimmten Größe der Absorption in Rechnung setzen. Eine weitere Korrektion wird bedingt durch die Absorption, die die Strahlung erfährt beim Eintritt in das Ionisationsgefäß, in unserem Falle durch die 1,5 mm dicke Messingwand. Um eine vorläufige Orientierung zu gewinnen, habe ich Intensitätsvergleichungen ausgeführt bei Veränderung des Gasdruckes im Ionisationsraum. Vielleicht gelingt es späterer systematischer Untersuchung, hier weiter vorzudringen.

Bei Beobachtungen des Comptoneffektes im Röntgenstrahlengebiet findet man neben der verschobenen Linie die ursprüngliche Wellenlänge. Hiervon ist beim Auffallen von γ-Strahlen auf Kohle nichts zu beobachten. Innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit sendet der Sekundärstrahler seitlich keine Strahlung aus, deren Wellenlänge gleich der Primärstrahlung ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde ausführbar durch die Benutzung des starken „Höhenstrahlungspanzers“, dessen Beschaffung auf Anregung von Geheimrat Nernst mir durch die Mittel des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik ermöglicht wurde. Aus Mitteln dieses Instituts wurde auch der erwähnte, sehr nützliche Kompensationsstrom-Walzenwiderstand beschafft. Ich möchte dem Direktorium des Kaiser Wilhelm-Instituts hierfür meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Für die leihweise Überlassung des wertvollen Radiumpräparates danke ich Herrn Geheimrat Matthes-Königsberg.

Königsberg (Pr.), Physikalisches Institut der Universität.

Über das Spektrum des Wasserstoffs.

Von **A. Sommerfeld** und **A. Unsöld** in München.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1926.)

Im Anschluß an S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck wird das Spektrum des Wasserstoffs nach dem Schema der Alkalien aufgefaßt. Die relativistische Formel der Niveau-Differenzen bleibt dabei natürlich erhalten, aber die Niveaus sind anders als ursprünglich mit Quantenzahlen zu beziffern. Dadurch wird es möglich, nicht nur die Auswahlregeln zu berichtigen, sondern auch die Intensitäten in einfachster Weise ganzzahlig zu berechnen, in voller Übereinstimmung mit Paschens Aufnahmen von He^+, $\lambda = 4686$ (§ 1). Eine von Gehrcke-Lau und G. Hansen festgestellte Intensitäts-Anomalie der Balmerlinien wird auf die Metastabilität des 2 s-Terms zurückgeführt (§ 2). Vor allem aber gelingt es, den besonders von Försterling und Hansen studierten Paschen-Back-Effekt bei H_α aufzuklären (§ 3).

Die Wasserstoffähnlichkeit der Röntgenspektren in Hinsicht auf die relativistischen Niveaudifferenzen ist seit langem bekannt. Die Analogie der Röntgenspektren mit den Alkalispektren ist von Landé einerseits, von Millikan und Bowen andererseits hervorgehoben worden. Den Schluß, daß mithin auch das Wasserstoffspektrum nach dem Quantenschema der Alkalispektren aufzufassen sei, haben kürzlich Goudsmit u. Uhlenbeck gezogen[1]). Die spektralen Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems werden hierdurch bis zum ersten Anfang desselben ausgedehnt: So wie das neutrale Heliumspektral den Erdalkalien gleicht (zwei Außenelektronen, Singulett- und Triplettsystem), so treten das ionisierte Helium und der Wasserstoff den Alkalien (ein Außenelektron) an die Seite und besitzen wie diese ein Dublettsystem.

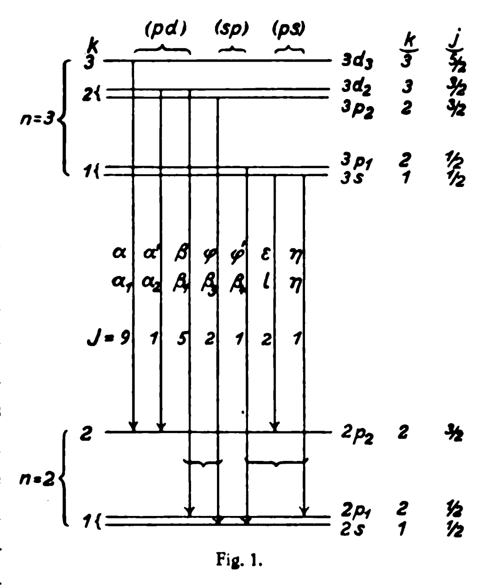


Fig. 1.

[1]) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, Opmerking over de spectra van Waterstof en Helium, Physica **5**, 266, 1925. Zusatz bei der Korrektur: Vgl. auch J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 732, 1925. Der Standpunkt von Slater deckt sich ganz mit dem von Goudsmit und Uhlenbeck und nähert sich in bezug auf den Paschen-Back-Effekt dem unsrigen.

Die Fig. 1 und 2 stellen die neue Auffassung an dem Beispiel von H_α, $\lambda = 6563$, $\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$ und von He^+, $\lambda = 4686$, $\nu = 4\,R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)$ dar. Je zwei dicht untereinander gezeichnete Niveaus fallen in Wirklichkeit zusammen und besitzen nach der älteren Auffassung gleiche azimutale Quantenzahlen k (linke Seite der Figuren). Nach der

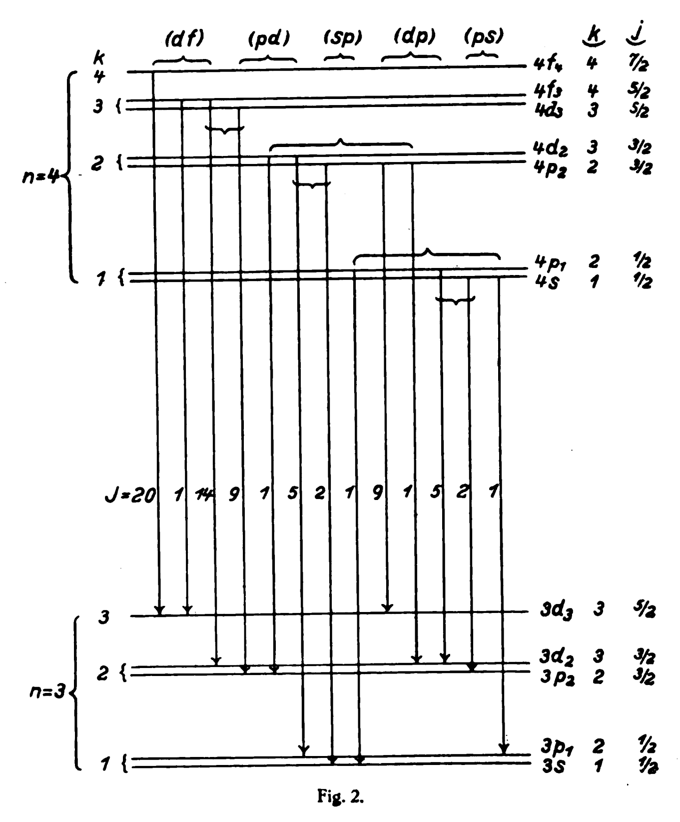


Fig. 2.

neuen Auffassung tragen sie verschiedene k aber gleiche j (rechte Seite der Figuren). Die zugehörige Termbezeichnung im Sinne der Alkalispektren ist ebenfalls rechts vermerkt (Index der Terme $= j + 1/2$). Die Kombinationsmöglichkeiten werden nun bei der neuen Quantenbezifferung andere als bei der alten. Während letztere auf Grund der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ bei den Balmerlinien drei Komponenten ergab, liefert Fig. 1 auf Grund der Auswahlregeln $\Delta k = \pm 1$, $\Delta j = \pm 1$ oder 0 und auf Grund der neuen Quantenbezifferung bei H_α (und ebenso

bei den anderen Balmerlinien) sieben erlaubte Übergänge, welche in die am oberen Rande der Figur angedeuteten Gruppen ($p\,d$) mit drei Komponenten, ($s\,p$) und ($p\,s$) mit je zwei Komponenten zerfallen. Diese Übergänge entsprechen eindeutig den Röntgenlinien $M \rightarrow L$; die ihnen in diesem Sinne zukommenden Bezeichnungen sind in der Mitte der Übergangspfeile eingetragen (obere Zeile erweiterte Moseleysche, untere Siegbahnsche Bezeichnungsweise). Von diesen sieben Übergängen sind aber im Falle des Wasserstoffs zweimal zwei Übergänge unter sich identisch, nämlich die in der Figur zusammengeklammerten, da sie gleichem Anfangs- und Endniveau entsprechen, so daß nur fünf wirklich verschiedene Komponenten übrig bleiben. Ähnliches gilt von den He^+-Linien. Während die alte Auffassung fünf erlaubte Übergänge lieferte, zeigt Figur 2 auf Grund der abgeänderten Quantenzahlen im Ganzen 13 mögliche Übergänge, welche in die drei Gruppen ($d\,f$), ($p\,d$), ($d\,p$) mit je drei Komponenten und in die zwei Gruppen ($s\,p$), ($p\,s$) mit je zwei Komponenten zerfallen. Von diesen 13 Übergängen werden die fünf in Fig. 2 zusammengeklammerten Paare unter sich identisch, so daß hier acht wirklich verschiedene Komponenten übrig bleiben.

Nach der neuen Auffassung treten also bei der Linie $\lambda = 4686$ drei Komponenten mehr auf als nach der alten. Von diesen konnten bereits Goudsmit und Uhlenbeck an den Paschenschen Gleichstromaufnahmen eine Komponente sicherstellen, während die beiden anderen von stärkeren Linien überdeckt werden. Wir werden im folgenden diesen Schluß erhärten, indem wir allgemein die Intensität der Komponenten angeben. Auch für H_α, wo die neue Auffassung zwei Komponenten mehr ergibt als die alte, werden wir den entsprechenden Nachweis aus den äußerst sorgfältigen Aufnahmen von G. Hansen[1]) erbringen.

1. Die Intensität der Feinstrukturkomponenten. Die Übertragung der Intensitätsregeln von den Alkalispektren auf das Wasserstoffspektrum liefert zunächst für die Intensitätsverhältnisse der Komponenten innerhalb der einzelnen Gruppen und in der Reihenfolge wachsender ν geschrieben:

($s\,p$)	($p\,s$)	($p\,d$)	($d\,p$)	($d\,f$)
1 : 2	2 : 1	1 : 9 : 5	5 : 9 : 1	1 : 20 : 14.

Diese Zahlen sind in den Fig. 1 und 2 in der Mitte der Übergangspfeile eingetragen. Wir behaupten aber darüber hinaus, daß sie in unserem

[1]) G. Hansen, Die Feinstruktur der Balmerlinien, Ann. d. Phys. 78, 558, 1925.



besonderen Falle auch für Komponenten verschiedener Gruppen oder „Multipletts“ gelten, daß also der Proportionalitätsfaktor von Gruppe zu Gruppe gleich 1 zu wählen ist. Wir begründen dies mit einer Arbeit von W. Heitler[1]), welche — durch geeignete Festsetzung über die als statistisch unabhängig zu behandelnden Prozesse — aus der Bose-Einsteinschen Statistik die Summenregeln von Burger-Dorgelo ableitet. (Aus der gewöhnlichen Statistik ist dies, wie l. c. gezeigt wird, unmöglich.)

Die Formel von Heitler lautet für einen Übergang $1 \rightarrow 2$ oder $2 \rightarrow 1$:

$$J = F(E_1, E_2)\, g_1\, g_2.$$

Hier bedeuten E_1, E_2 die Energieniveaus, g_1, g_2 die statistischen Gewichte der Zustände 1 und 2. Auf die in den Gewichten des Anfangs- und Endzustandes symmetrische Form dieses Ausdruckes, welche dem allgemeinen Charakter der Utrechter Intensitätsmessungen entspricht, sei besonders hingewiesen. In unserem Falle, wo die Energieniveaus unterteilt sind, wollen wir unter g_1, g_2 die Gesamtgewichte des Anfangs- und Endzustandes verstehen, also die Unterteilungen in beiden Energieniveaus zusammengeschoben denken. (Indem man die Zusammenschiebung nur an den Anfangs- oder nur an den Endniveaus eines Multipletts vornimmt, erhält man gerade die genannten Summenregeln.)

Das besondere unseres Feinstrukturfalles besteht nun darin, daß die Energiewerte E_1, E_2 der verschiedenen Zustände s, p, d, f... (bei gleicher Hauptquantenzahl n, aber verschiedenem k) einander so nahe liegen, daß der Faktor $F(E_1, E_2)$ als identisch für alle Feinstrukturkomponenten behandelt werden kann. Er fällt daher bei der Bildung der Intensitätsverhältnisse heraus. Infolgedessen wird die Gesamtintensität jedes Multipletts (sp), (pd)... proportional dem Produkt der Gewichtssummen g_1 und g_2, welche ihrerseits gleich der Summe der Quantengewichte[2]) $2j + 1$ der unterteilten Niveaus sind. Dieser Forderung genügen aber gerade die zu Anfang dieses Paragraphen angegebenen Intensitätszahlen vermöge ihrer Ableitung aus den Summenregeln. Es ist z. B. für das Dublett (sp):

$$1 + 2 = \tfrac{1}{4} \cdot 2\,(2 + 4),$$

für das Multiplett (pd):

$$1 + 9 + 5 = \tfrac{1}{4}(2 + 4)(4 + 6) \text{ usw.}$$

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 101, 1926.

[2]) Bei Anwendung dieser Formel ist natürlich j im Dublettsystem halbzahlig zu rechnen (vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 590); z. B. für die beiden p-Terme: $j = \frac{1}{2}$ und $j = \frac{3}{2}$ also $2j + 1 = 2$ bzw. 4, ebenso für den s-Term: $j = \frac{1}{2}$, $2j + 1 = 2$.



Jene Intensitätszahlen können also unter sich nunmehr als normiert gelten[1]).

Indem wir sie mit der Erfahrung vergleichen, prüfen wir umgekehrt unsere Normierung und unsere Auffassung von den Quantengewichten. Dies geschieht in Fig. 3, zunächst für die Linie $\lambda = 4686$, Paschens

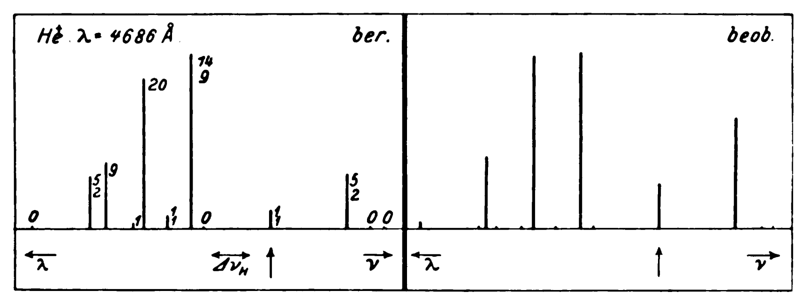


Fig. 3.

Gleichstromaufnahme. Unter „beob." sind die Ordinaten der Maxima der von Paschen thermoelektrisch aufgenommenen Photometerkurve[2]) eingezeichnet (ein natürlich nur qualitatives Intensitätsmaß), unter „ber." die Zahlen der Fig. 2 dargestellt, wobei zwei Zahlen, die zu tatsächlich zusammenfallenden Anfangs- und Endniveaus gehören, zusammengezählt sind. Man sieht, daß die relativen Größen einander durchaus entsprechen. Insbesondere klärt sich hier zum ersten Male die seltsame Verstärkung des Hauptmaximums[3]) der Gruppe II gegenüber demjenigen der Gruppe I auf[4]). Durch ↑ ist diejenige Komponente (III c) angedeutet, auf die bereits Goudsmit und Uhlenbeck hinweisen; sie widerspricht dem alten Auswahlprinzip des Wasserstoffspektrums und kann durch einen beginnenden Starkeffekt nicht erklärt werden. Nach der photometrischen Kurve und ebenso nach unserer jetzigen Auffassung

---

[1]) Dieselbe Normierung dehnt sich auf die Röntgenspektren aus (Fig. 1 entspricht der L-Serie, Fig. 2 der M-Serie), soweit ihre Wellenzahlen nicht zu verschieden sind; anderenfalls würde die Heitlersche Gleichung nur ungefähre Gültigkeit haben. Die früheren Angaben über Multiplettintensitäten im Röntgenspektrum (Ann. d. Phys. **76**, 284, 1925) lassen sich daraufhin erweitern. Als Beobachtungen, an denen unsere Erweiterung zu prüfen wäre, kommen am ehesten diejenigen von Allison und Armstrong (Phys. Rev. **26**, 714, 1925) in Betracht.

[2]) Vgl. A. Sommerfeld, l. c. S. 493.

[3]) Der Unterschied zwischen den beiden Hauptmaxima tritt nach Paschens Angaben visuell noch stärker hervor, als auf unserer photometrischen Figur.

[4]) In dieser von Paschen herrührenden Bezeichnung unterscheidet man bekanntlich die 3×4 im ganzen möglichen Übergänge als I a, b, c, d; II a, b, c, d; III a, b, c, d.

des Wasserstoffspektrums kommt ihr eine merkliche Intensität (ber. $J = 2$) zu. Verglichen mit der Einfachheit und Ganzzahligkeit unserer jetzigen Intensitätsbestimmung muß die frühere korrespondenzmäßige Berechnung in der Kramersschen Dissertation als methodisch unzweckmäßig erscheinen, auch abgesehen davon, daß sie, wie wir eben sahen, der Erfahrung im einzelnen nicht gerecht wird.

Sehr bemerkenswert ist es, daß unsere ganzzahlige Intensitätsbestimmung bei $\lambda = 4686$ nach der alten Auffassung überhaupt undurchführbar ist. Dies zeigt das folgende Schema. Die oberhalb bzw. links angeschriebenen Zahlen sind die k-Werte der verschiedenen relativistischen Niveaus vom Anfangs- und Endzustand nach der alten Auffassung; sie bedeuten zugleich je die Hälfte der zugehörigen Quantengewichte. Ebenso wie man das Quantengewicht eines beliebigen Termes gleich $2j + 1$, nämlich gleich der Anzahl der möglichen Orientierungen im Magnetfeld setzt, hat man bei konsequenter Durchführung der alten Auffassung das Quantengewicht eines Wasserstoffterms gleich $2k$ zu setzen (wegen Verbotes des magnetischen Nullniveaus, vgl. unten Fig. 6). Die Summenregeln verlangen nun Proportionalität der Intensitätssummen sowohl in den Vertikal- wie Horizontalreihen mit den betreffenden Quantengewichten. Lassen wir den Proportionalitätsfaktor, um möglichst allgemein zu sein, offen und nennen ihn ϱ für die Vertikal-, σ für die Horizontalreihen, so können wir von den nach der k-Auswahlregel möglichen fünf Komponenten drei durch die Summenregeln der Vertikalreihen mittels des Faktors ϱ direkt bestimmen:

	$n = 4$: 4	3	2	1
$n = 3$: 3	4ϱ		x	
2		3ϱ		ϱ
1			y	

$$x + y = 2\varrho$$
$$x + 4\varrho = 3\sigma$$
$$4\varrho = 2\sigma$$
$$y = \sigma$$

Die beiden übrigbleibenden, x und y, zusammen mit den Faktoren ϱ und σ müßten den rechts neben dem Schema stehenden Gleichungen genügen, die aber in sich widerspruchsvoll sind. Da wir jedenfalls die Erfüllung der Summenregeln als eine fundamentale Forderung der Quantentheorie ansehen müssen, kommen wir zu dem Ergebnis, daß die alte Quantenklassifikation der wasserstoffähnlichen Niveaus den tieferen Grundsätzen der Quantentheorie irgendwie widersprechen muß.

Von den höheren Gliedern der gleichen He^+-Serie, $\lambda = 3203$ und $\lambda = 2733$, liegen leider photometrische Bilder nicht vor, so daß ihre zahlenmäßige Diskussion erschwert ist. Theoretisch ergibt sich natürlich bei ihnen die gleiche Anzahl von Komponenten und das gleiche Verhältnis der Intensitäten wie bei $\lambda = 4686$, nur daß die Komponenten an anderen Stellen, nämlich mehr zusammengedrängt liegen. Vgl. Fig. 4

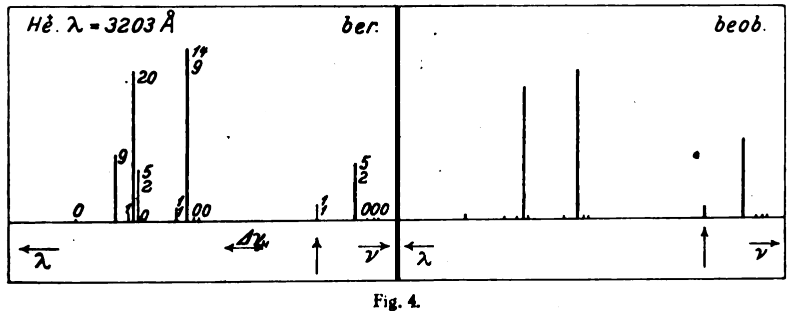


Fig. 4.

links für $\lambda = 3203$; Fig. 4 rechts ist den visuellen Aufnahmen Paschens nachgezeichnet. Die Unmöglichkeit, den Summenregeln mit der alten Quantenbezifferung zu genügen, besteht hier im verstärkten Maße. Die Paschensche Funkenaufnahme von 4686 scheidet hier mangels einer ausreichenden Theorie der Intensitäten im Starkeffekt aus.

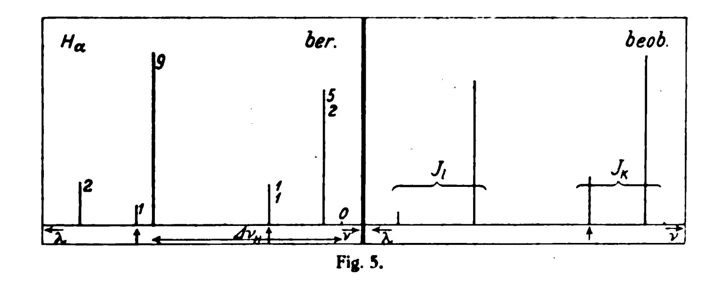


Fig. 5.

Wir kommen nun zu H_α, Fig. 5, und betrachten zunächst die „ber." Intensitäten in der linken Hälfte der Figur. Die den Komponenten beigeschriebenen Zahlen bedeuten wieder die Intensitäten und sind der Fig. 1 entnommen unter Addition der Intensitäten von tatsächlich zusammenfallenden Komponenten. Die stärkste Linie $J = 9$ entspricht dem Übergange $(p_2 d_3)$, die zweitstärkste $J = 7$ den beiden Übergängen $(p_1 d_2)$ und $(s p_2)$. Zwischen ihnen liegt die durch ↑ hervorgehobene Komponente, welche nach der alten Auffassung verboten wäre und den Übergängen $(s p_1)$

und $(p_1 s)$ mit $J = 2$ entspricht. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß diese Komponente aus den Photometerkurven von G. Hansen[1]) mit Sicherheit herausanalysiert ist und zwar mit einem Intensitätsverhältnis, welches etwa dem theoretischen entspricht (vgl. die rechte Hälfte der Fig. 5). Zur Rechtfertigung dieser Komponente brauchen wir natürlich nicht, wie Hansen, den Starkeffekt heranzuziehen, sehen vielmehr in ihrem Auftreten eine Rechtfertigung unserer abgeänderten Quantenklassifikation. Die andere, ebenfalls durch ↑ hervorgehobene Komponente, welche nach der alten Auffassung verboten wäre, nach jetziger Auffassung aber mit $J = 1$ auftreten sollte, bleibt auf Grund der Hansenschen Aufnahmen zweifelhaft[2]). Die auch nach der alten Auffassung erlaubte Komponente (in unserer Figur am meisten links — Intensität 2 —) scheint sich dagegen anzudeuten in der Art des Intensitätsabfalles am langwelligen Ende der Photometerkurve[3]). Interessant ist der Einfluß der abgeänderten Auswahlregeln auf die Struktur der Lymanlinien. Während sie nach der alten Auffassung sämtlich einfach sein sollen, bestehen sie nach der neuen Auffassung je aus einem Dublett $1\,s - m p_j$.

2. Über eine Intensitätsanomalie bei H_α. Der Vergleich von Fig. 5, linke und rechte Hälfte, zeigt eine Unstimmigkeit im Intensitätsverhältnis der Hauptlinien: Theoretisch sollte die langwellige Hauptlinie ($J = 9$) stärker sein als die kurzwellige ($J = 7$), nach der Beobachtung ist es umgekehrt. Fassen wir, was bei der mangelhaften Auflösbarkeit sachgemäßer ist, die beiden kurzwelligen Komponenten zu $J_k = 7 + 2 = 9$, die drei langwelligen zu $J_l = 9 + 2 + 1 = 12$ zusammen, so wäre das theoretische Verhältnis $J_k : J_l = \frac{3}{4}$. Beobachtet wird aber im allgemeinen $J_k : J_l > 1$. Dasselbe haben schon früher Gehrcke und Lau festgestellt[4]), die ebenso wie Hansen eine deutliche Druckabhängigkeit beobachten, so zwar, daß $J_k : J_l$ bei zunehmendem Druck abnimmt (z. B. zwischen $p = 0{,}015$ bis $p = 0{,}22$ mm von 1,29 bis 0,96). Während wir nun im allgemeinen geneigt sein werden, die reineren Verhältnisse bei kleinsten Drucken und weiter Entladungsröhre zu erwarten, müssen wir hier annehmen, daß sich der Idealzustand viel-

[1]) l. c. S. 598, Fig. 20.

[2]) l. c. S. 597. Es handelt sich um b' in Fig. 18. Hansen schließt auf die Existenz von b' aus der Druckabhängigkeit auf Grund der Kramersschen Theorie des Starkeffekts. Dieser Schluß wird durch unsere Erklärung der Druckabhängigkeit zweifelhaft.

[3]) l. c. S. 599; letzte Zeile der Anmerkung.

[4]) Gehrcke und Lau, Ann. d. Phys. 65, 564, 1921.

mehr bei größeren Drucken [bzw. enger Entladungsröhre[1])] einstellt. Dies läßt sich folgendermaßen verstehen:

Von den beiden Niveaus $2p_1$ und $2s$, in die nach Fig. 1 der tiefere der zweiquantigen Zustände zerfällt, ist $2s$ metastabil. Wenn ein H-Atom in diesen Zustand gelangt ist, kann es ihn spontan nicht verlassen. Denn der Übergang zum Grundniveau $1s$ (welches am Fuße der Fig. 1 hinzuzudenken ist) wird durch die Auswahlregel für k verboten. Infolgedessen werden sich die H-Atome in dem Zustand $2s$ anreichern, wenn sie nicht durch Zusammenstöße daraus entfernt werden. Denken wir zunächst an den Fall der Absorption, so werden wir eine Verstärkung von J_k erwarten, da die kurzwelligen Absorptionslinien von dem Niveau $2s$ (bzw. $2p_1$) ausgehen. Die Übertragung auf den Fall der Emission ist natürlich nur im thermodynamischen Gleichgewicht streng, dürfte aber auch unter allgemeineren Bedingungen einen ungefähren Anhalt geben. Wir vermuten also, daß auch in Emission das Überwiegen von J_k über J_l auf die Metastabilität des $2s$-Terms zurückzuführen ist. Jedenfalls weist die sonst gänzlich unverständliche Druckabhängigkeit und ihr Sinn direkt auf diese Erklärung hin.

Unsere Auffassung läßt dieselbe Intensitätsanomalie nicht nur bei H_α, sondern auch bei den übrigen Linien der Balmerserie erwarten, da ja der zweiquantige Zustand als Endzustand der Emission allen diesen Linien gemeinsam ist. Auch dies stimmt mit der Erfahrung; allerdings zeigt sich — wovon unsere Erklärung keine Rechenschaft gibt — nach Gehrcke und Lau, l. c., eine Abnahme der Druckabhängigkeit in der Reihe H_α, H_β, ... H_ε.

Es möge noch hervorgehoben werden, daß bei der Linie $\lambda = 4686$, wo keine solche Intensitätsanomalie beobachtet wird, das unterste Niveau $3s$ in Fig. 2 tatsächlich nicht metastabil ist. Denn von dem Niveau $3s$ sind Übergänge nach den zweiquantigen Niveaus $2p_1$ und $2p_2$ erlaubt.

Dabei soll eine gewisse Schwierigkeit nicht unerwähnt bleiben. Wenn wir in Fig. 1 das $2s$-Niveau nicht unterhalb, sondern oberhalb des (tatsächlich mit ihm zusammenfallenden) Niveaus $2p_1$ zeichnen würden, so wäre der Übergang $2s \rightarrow 2p_1$ energetisch und nach den Auswahlregeln der k auch quantentheoretisch möglich; das Atom könnte also aus dem Zustand $2s$ über $2p_1$ nach $1s$ gelangen. Unsere Zeichnung in Fig. 1 entspricht den Verhältnissen bei den Röntgenspektren, wo das

[1]) Die Zeeman-Aufnahmen von Försterling und Hansen sind mit enger Entladungsröhre gemacht und zeigen die Intensitätsanomalie nicht.



dem $2s$-Term entsprechende L-Niveau (L_I nach Bohr, auch L_{11} genannt) tatsächlich das tiefste L-Niveau darstellt. Überdies gilt bei den Röntgenspektren das noch wenig verstandene Auswahlverbot[1] $\Delta n = 0$. Dies würde, auf unseren Fall übertragen, auch bei entgegengesetzter Lage der Niveaus $2s$ und $2p_1$ den Übergang $2s \rightarrow 2p_1$ verhindern, also die Metastabilität von $2s$ auch in diesem Falle wahren.

Ein weiterer Schluß aus der Metastabilität des $2s$-Terms ließe sich experimentell nachprüfen: Die oft beobachtete Umkehrung der Balmerlinien müßte zuerst und vornehmlich bei der kurzwelligen Komponente des Wasserstoffdubletts auftreten.

Vermutlich rührt auch die Intensitätsanomalie, welche van Milaan[2]) bei einem Eisenmultiplett feststellt, von der typischen Metastabilität seines Endzustandes her[3]). Van Milaan findet zwar (bei möglichst geringer Stromdichte) die Summenregeln erfüllt, nicht aber die allgemeinen Formeln der Multiplettintensitäten, wie sie in letzter Zeit von verschiedenen Seiten in übereinstimmender Weise aufgestellt sind. Auch die besonders leichte Umkehrbarkeit dieses Multipletts hängt natürlich mit der Metastabilität seines Grundniveaus zusammen.

3. Der Paschen-Back-Effekt von H_α. Zuerst von Oldenberg[4]) gefunden, wurde er durch Beobachtungen von Försterling[5]) und Hansen mit der Lummerplatte sichergestellt. Försterling und Hansen beschränken sich im wesentlichen auf die beiden π-Komponenten des H_α-Dubletts und konstatieren eine Annäherung derselben bei etwa 4000 Gauß, ein Zusammenschmelzen bei 10000 Gauß. Diese Tatsache bildete einen der ernstesten Einwände gegen die bisherige Theorie des Wasserstoffatoms, die bei allen Feldern normalen Zeemaneffekt erwarten ließ und Paschen-Back-Effekt ausschloß.

Um den gegensätzlichen Standpunkt hervortreten zu lassen, den man bisher gegenüber dem Zeemaneffekt des Wasserstoffs und dem der Alkalien einnahm, geben wir in Fig. 6 die Vorstellungen wieder, die man sich bisher von der räumlichen Orientierung des Impulsmomentes k bei Wasserstoff und des Impulsmomentes j der Alkalien bildete. Fig. 6a

---

[1]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, l. c. S. 316.

[2]) J. B. van Milaan, ZS. f. Phys. **34**, 921, 1925.

[3]) A. Sommerfeld, l. c. Fig. 144, S. 700. Es handelt sich um den zweittiefsten Term $\overline{f}'$ in Laportescher Bezeichnung) des Eisenspektrums.

[4]) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. **67**, 69 und 253, 1922. Übrigens fassen bereits Paschen und Back selbst in ihrer grundlegenden Arbeit von 1912 ihre Beobachtungen bei H als „magnetische Verwandlung" auf.

[5]) K. Försterling und G. Hansen, ZS. f. Phys. **18**, 26, 1923.

stellt als Beispiel den Wasserstoffterm mit $k = 2$, Fig. 6 b den p-Term der Alkalien mit $j = 3/2$ dar. Die Anzahl der Lagen und damit das Quantengewicht (vgl. oben unter 1) ist zwar in beiden Fällen dieselbe (gleich 4), aber die Lage senkrecht zum Magnetfelde (in Fig. 6 a punktiert) wird im Wasserstoffalle durch ein besonderes, an das Modell anknüpfendes Verbot ausgeschlossen, was unbefriedigend [1]) ist.

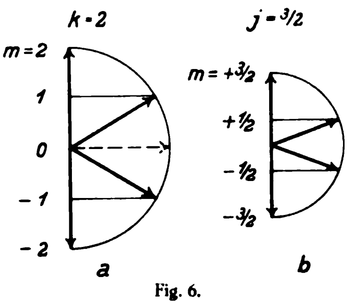


Fig. 6.

Es scheint nun, als ob der stets beobachtete merklich normale Zeemaneffekt des Wasserstoffs bei kleinen Feldern eine alkaliartige Behandlung von vornherein unmöglich mache. Wir wollen zunächst allgemein überlegen, daß dies irrig ist. Zunächst sind schon ganz schwache Felder im Verhältnis zu der Aufspaltung des dreiquantigen Terms von H_α als stark anzusehen. Das dreiquantige Niveau ist also bereits bei ganz schwachen Feldern „normalisiert“. Wir haben also nicht den gewöhnlichen anomalen Zeemaneffekt der Alkalien, sondern einen partiellen Paschen-Back-Effekt zu erwarten. Sodann ist zu erwarten, daß die Hauptlinien von H_α zu der Kombination (pd) gehören, die stärkste ist (vgl. Fig. 1) $p_2 d_3$, die zweitstärkste $p_1 d_2$. Diese Linien geben bei den Alkalien komplizierte, komponentenreiche Aufspaltungstypen, welche bei der Diffusität der Wasserstoff-Feinstruktur in keiner Weise aufzulösen sind. Wenn man bisher den merklich normalen Zeemaneffekt des Wasserstoffs als unvereinbar angesehen hat mit dem Zeemantypus der Alkalien, so lag das vielleicht daran, daß man unwillkürlich an den verhältnismäßig einfachen Typus der D-Linien dachte. Dieser gehört aber zur Kombination (sp), nicht zur Kombination (pd). Allerdings sind auch die Kombinationen (sp) und (ps) in dem Komplex der H_α-Komponenten nach unserer Auffassung (Fig. 1) enthalten, aber nur mit sehr geringer Intensität [$J = 2$ und 1 gegen $J = 9$ und 5 bei (pd)]. Es wäre ausgeschlossen, ihre schwachen Zeemanbilder gegen demjenigen von (pd) empirisch nachweisen zu wollen. Überdies würde unsere Gruppe (sp), $3p \rightarrow 2s$, nicht mehr den eigentlichen D-Linientypus zeigen, sondern (wegen vollständiger Normalisierung des $3p$-Niveaus) ein normales Zeemantriplett.

---

[1]) Hierauf machte kürzlich Herr W. Pauli gesprächsweise aufmerksam.

Zur numerischen Bestimmung übergehend, benutzen wir für die feldlose Aufspaltung des zweiquantigen Terms den theoretischen Wert:

$$\Delta \nu_0 = \frac{R \alpha^2}{2^4} = 0{,}365\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Die beiden Aufspaltungen des dreiquantigen Terms sind dann im Mittel [1])

$$\Delta \nu_0 = \frac{R \alpha^2}{3^4} \cong \frac{1}{5} \cdot 0{,}365 = 0{,}073\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Für die normale Aufspaltung beim Felde H haben wir

$$\Delta \nu_{\mathrm{norm}} = 4{,}70 \,.\, 10^{-5} \,.\, H.$$

Setzen wir dies gleich der feldlosen Aufspaltung des einen oder anderen Terms, so erhalten wir dasjenige H, oberhalb dessen der Term als normalisiert gelten kann, nämlich

für den dreiquantigen Term	für den zweiquantigen Term
$H = 1800$ Gauß,	$H = 7800$ Gauß.

Wir werden im folgenden die Aufspaltungsbilder von $p_2 d_3$ und $p_1 d_2$ für $H = 5000$ und 10000 Gauß berechnen. Die Beiträge von $p_2 d_2$, $(p s)$ und $(s p)$ können daneben vernachlässigt werden. Bei beiden Feldern dürfen wir, wie bereits gesagt, die d-Terme als normalisiert behandeln. Ihre magnetischen Aufspaltungen [2]) in der Einheit von $\Delta \nu_{\mathrm{norm}}$ ergeben sich dann aus der folgenden Tabelle, welche am Kopf die zu den normalisierten Niveaus gehörige magnetische Quantenzahl m trägt:

$m =$	$-5/2$	$-3/2$	$-1/2$	$+1/2$	$+3/2$	$+5/2$
d_3	-3	-1	0	$+1$	$+2$	$+3$
d_2		-2	-1	0	$+1$	

Dagegen müssen wir die magnetischen Aufspaltungen der p-Terme nach der Voigtschen Theorie für mittlere Felder berechnen. Die betreffende Formel lautet in quantentheoretischer Umdeutung [3]):

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta \nu_{\mathrm{norm}}} = m \pm 1/2 \sqrt{1 + \frac{2m}{k - 1/2}\, v + v^2}.$$

Hier ist

$$v = \frac{\Delta \nu}{\Delta \nu_{\mathrm{norm}}}$$

[1]) Die kleinere derselben ist $1/2$, die größere $3/2$ des angegebenen Wertes; vgl. A. Sommerfeld, l. c. S. 424.

[2]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, l. c. S. 674, Fig. 134, und S. 678.

[3]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, l. c. S. 672, Gl. (3).

dem Felde H umgekehrt proportional; k ist für die beiden p-Terme gleich 2 zu setzen. Das obere Vorzeichen bezieht sich auf den Term $p_2\,(j = {}^3/_2)$, das untere auf $p_1\,(j = {}^1/_2)$. Für $m = \pm {}^3/_2$ läßt sich die Quadratwurzel[1]) ausziehen und liefert $v \pm 1$.

Für $H = 5000$ Gauß ist

$$\varDelta\nu_{\text{norm}} = 0{,}235, \qquad v = \frac{0{,}365}{0{,}235} = 1{,}55.$$

Mit diesen Werten sind die beiden folgenden Tabellen gerechnet. Sie zeigen in der oberen Zeile unter den m-Werten die normalisierten Aufspaltungen der d-Terme, entsprechend der vorigen Tabelle, links vorn die nach der Voigtschen Formel gerechneten magnetischen Aufspaltungen der p-Terme, ebenfalls in der Einheit von $\varDelta\nu_{\text{norm}}$ und von der geometrischen Mitte der feldlosen Linien aus gerechnet. [Die aus den Tabellen ersichtliche Unsymmetrie der magnetischen Termniveaus p_1, p_2 rührt der Hauptsache nach von dieser Zählung her, zum kleineren Teil von der Paschen-Back-Umwandlung. Würde man die p-Niveaus nach der Formel für schwache Felder rechnen, so würde man bei 4000 Gauß noch qualitativ Ähnliches finden; nur die nach doppelt normaler Aufspaltung abwandernden Aufspaltungen (vgl. unten) würden merkliche Abweichungen gegen ihre nach Voigt gerechnete Lage zeigen.] In den Tabellen stehen nach Art eines Multipletts geschrieben die Differenzen beider, die der

p_2 \ d_3		$m = -{}^5/_2$ -3	$-{}^3/_2$ -1	$-{}^1/_2$ 0	$+{}^1/_2$ $+1$	$+{}^3/_2$ $+2$	$+{}^5/_2$ $+3$
$m = -{}^3/_2$	$-1{,}22$	$-1{,}78$	$(+0{,}22)$	$+1{,}22$			
$-{}^1/_2$	$+0{,}270$		$-1{,}27$	$(-0{,}27)$	$+0{,}73$		
$+{}^1/_2$	$+1{,}55$			$-1{,}55$	$(-0{,}55)$	$+0{,}45$	
$+{}^3/_2$	$+2{,}78$				$-1{,}78$	$(-0{,}78)$	$+0{,}22$

p_1 \ d_2		$m = -{}^3/_2$ -2	$-{}^1/_2$ -1	$+{}^1/_2$ 0	$+{}^3/_2$ $+3$
$m = -{}^1/_2$	$-1{,}27$	$-0{,}73$	$(+0{,}27)$	$+1{,}27$	
$+{}^1/_2$	$-0{,}55$		$-0{,}45$	$(+0{,}55)$	$+1{,}55$

[1]) Die Quadratwurzel ist natürlich nicht ihrem absoluten Betrage nach gemeint, sondern als analytische Funktion von v. Sonst ergäbe sich beim Übergang von schwachen Feldern ($v \gg 1$) zu starken Feldern ($v \ll 1$) im Falle $m = -{}^3/_2$ ein knickartiges Verhalten des Ausdrucks $v - 1$, das unphysikalisch wäre. Diesen Umstand hat C. Runge übersehen, als er glaubte, daß die hier gegebene Formel der ursprünglichen Voigtschen Schwingungstheorie widerspräche. Vgl. Ann. d. Phys. **76**, 266, 1925.

Kombination des p- und d-Terms entsprechen. Die π-Komponenten ($\Delta m = 0$) sind eingeklammert; die σ-Komponenten umgeben sie von beiden Seiten.

Fig. 7 gibt in der oberen Hälfte (a) den Inhalt der Tabellen graphisch wieder, natürlich in dem richtigen Maßstab $\Delta \nu_{\text{norm}}$. Hier sind die π-Komponenten nach unten, die σ-Komponenten nach oben hin aufgetragen,

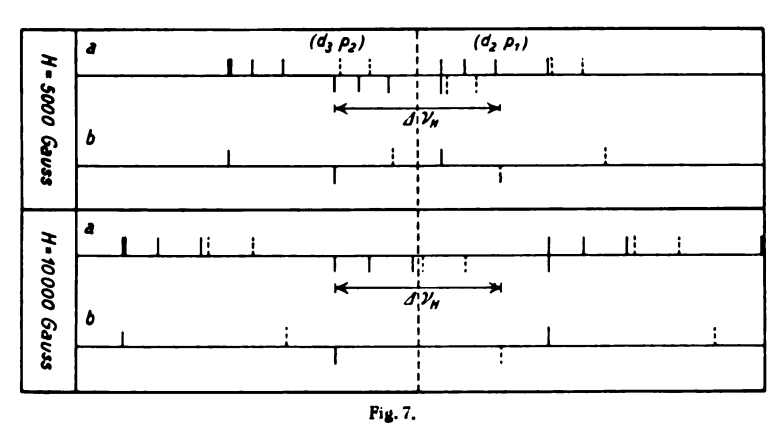


Fig. 7.

und zwar (mangels einer für solche Fälle gültigen Intensitätsformel) alle in gleicher Stärke. Die von der rechten Linie $p_1 d_2$ kommenden Komponenten sind punktiert, die zu der linken Linie $p_2 d_3$ gehörenden sind voll gezeichnet. Die feldlose Lage der Linien ist durch die Überschrift $(d_3 p_2)$ und $(d_2 p_1)$, sowie durch Endpunkte des eingezeichneten Dubletts $\Delta \nu_H$ markiert. In der unteren Hälfte (b) der Figur ist der normale Zeemaneffekt dargestellt, wie er bei gleichem Felde nach der alten Auffassung erwartet wurde. Während hier die beiden π-Komponenten ihren ursprünglichen Abstand $\Delta \nu_0$ beibehalten haben, sieht man in der oberen Hälfte der Figur, wie sich die (natürlich praktisch unauflösbaren) Gruppen von π-Komponenten einander nähern. Dasselbe gilt von den beiderseitigen Gruppen von σ-Komponenten.

Darunter sind die Verhältnisse für 10000 Gauß in derselben Weise dargestellt. $\Delta \nu_{\text{norm}}$ ist jetzt doppelt so groß, nämlich $= 0{,}470$, v daher halb so groß wie vorher. Die von links und rechts herrührenden Komponenten sind hier schon fast zu einer Gruppe verschmolzen, ebenso die beiderseitigen σ-Komponenten. In der darunterstehenden Figur (b) des normalen Zeemaneffektes nach der alten Auffassung des Wasserstoffatoms ist von einer solchen Verschmelzung natürlich nicht die Rede, vielmehr durchdringen sich hier die beiden normalen Tripletts ohne

gegenseitige Störung. Der zunehmenden Verschmelzung entziehen sich scheinbar in der oberen Hälfte der Figur je die π- und σ-Komponente von $(p_2 d_3)$ am meisten rechts. In der Tat wandern sie bei weiterer Verstärkung des Feldes nach rechts hin ab, nämlich zu normaler bzw. doppelt normaler Aufspaltung, nehmen dabei aber gleichzeitig an Intensität bis Null ab. Berücksichtigt man, daß die übrigbleibenden Komponenten einander unauflösbar nahe liegen, so erkennt man, daß die Beobachtung nichts anderes liefern kann als ein scheinbar normales Triplett, dessen einzelne Komponenten etwa die Breite der ursprünglichen Dublettkomponenten haben.

Das Bild würde sich nicht merklich ändern, wenn wir zum Limes eines beliebig starken Feldes übergehen. Berechnung und Zeichnung dieses Falles kann daher hier unterbleiben. Wenn man die Voigtsche Theorie auch in diesem Limes als gültig ansieht (wofür vieles spricht), so würde die einzelne Komponente des entstehenden „normalen Tripletts" immer noch die Breite von $^2/_3$ des ursprünglichen Dublettabstandes behalten und je aus drei Einzelkomponenten bestehen.

Vergleicht man nun die Bilder, die Försterling und Hansen geben, so findet man eine völlige Übereinstimmung mit dem hier geschilderten Verhalten; vgl. l. c. Fig. 1 und 2 für die Annäherung bzw. Verschmelzung der π-Komponenten, Fig. 6 für die gegenseitige Lage der π- und σ-Komponenten. Aber man kann diesen Figuren noch mehr entnehmen: Die bei 10000 Gauß in eins verschmolzene π-Komponente liegt nicht in der Mitte des feldfreien Dubletts, sondern nach der langwelligen Seite hin verschoben, vgl. insbesondere die äußeren Spektren der Fig. 1. Dies entspricht genau unserer Alkaliauffassung der Wasserstoffstruktur und bestätigt diese daher entscheidend. In der Tat streben die π-Komponenten nach der Voigtschen Theorie bei wachsenden Feldern nach dem Intensitätsschwerpunkt der feldlosen Dublettkomponenten hin, welcher um $^1/_3\, \Delta\nu_0$ von der langwelligen, also um $^2/_3\, \Delta\nu_0$ von der kurzwelligen Komponente entfernt liegt; die σ-Komponenten liegen symmetrisch zu diesem Punkte. Man konstruiert ihn, indem man am Orte der beiden feldlosen Komponenten die statistischen Gewichte (2 : 1) der beiden p-Terme aufträgt und deren Schwerpunkt ermittelt. Interessant ist auch, daß es dabei auf die idealen Intensitäten 2 und 1, nicht auf die durch die Intensitätsanomalie (§ 2) gefälschten ankommt.

Herr Hansen teilte uns auf Anfrage freundlichst mit, daß er die unsymmetrisch nach der langwelligen Seite verschobene Lage der π-Kom-

ponente auf den Originalaufnahmen schon früher deutlich bemerkt hat, und daß ihre Erwähnung in der Publikation nur zufällig unterblieben ist. Ältere Kopenhagener Aufnahmen[1]) des Zeemaneffektes von $\lambda = 4686$ sind, entsprechend der Komplikation der Linienstruktur, weniger übersichtlich, dürften aber ebenfalls mit unserer Auffassung verträglich sein.

Eine weitere Bestätigung unserer Auffassung liegt in dem Vergleich mit den Zeemanaufnahmen, die Kent[2]) bei Li gemacht hat. Er beobachtet außer der roten Lithiumlinie ($s\,p$) auch die Linie $\lambda = 6104$, $2p - 3d$, die gerade den Hauptlinien von H_α nach unserer Auffassung entspricht. Die beiden Komponenten sind hier bei $H = 9000$ Gauß verschmolzen. Das Aussehen der Li-Bilder ist genau das gleiche wie das der Aufnahmen von Försterling-Hansen.

4. Allgemeine Schlußbemerkungen. So befriedigend nun auch die vorstehenden Ergebnisse für die Klärung der empirischen Tatsachen der Wasserstoff-Feinstruktur sind, so darf man doch nicht übersehen, daß sie für die wörtliche Gültigkeit der relativistischen Theorie eine gewisse Schwierigkeit bilden. Nach dieser Theorie tritt das relativistische Dublett $\Delta\nu$ zwischen zwei Niveaus auf, die sich in der azimutalen Quantenzahl k um 1 unterscheiden. Man könnte daran denken, im Anschluß an Fig. 1 als diese Niveaus auszuwählen: $2p_2$ ($k = 2$, $j = {}^3/_2$) und $2s$ ($k = 1$, $j = {}^1/_2$). Abgesehen aber von der Verschiedenheit der j, für die im ursprünglichen Modell des Wasserstoffs kein Platz ist, wäre diese Zuordnung künstlich, weil in dem allgemeineren Falle der Alkalien die Differenz $2p_1 - 2p_2$ dem relativistischen Gesetz folgt, nicht die Differenz $2s - 2p_2$, welche sich vielmehr als Summe eines relativistischen und eines Abschirmungsdubletts darstellt. Wir müssen also auch im Wasserstoffalle, wo $2s$ und $2p_1$ tatsächlich zusammenfallen, die relativistische Differenz den beiden Niveaus $2p_2$ und $2p_1$ zuordnen, die gleiches k besitzen. Es ist auch nicht angängig, k und j zu vertauschen und (mit Landé) k halbzahlig rechnen, weil die relativistische Formel tatsächlich ganze k-Werte erheischt. Daß die halbzahligen j-Werte, insbesondere der Wert $j = {}^1/_2$, des s-Terms ihren Grund nicht in einer Wechselwirkung mit dem Atomrumpf haben können, sondern dem Bahnelektron selbst zugeschrieben werden müssen, wird durch eine Reihe neuerer Untersuchungen dargetan; es folgt hier besonders überzeugend

---

[1]) H. M. Hansen und J. C. Jacobsen, Dän. Akademie, Math.-fys. Meddelelser 3, 1921.

[2]) N. A. Kent, Astrophys. Journ. 40, 337, 1914.



daraus, daß halbzahlige j schon beim Wasserstoff auftreten, bei dem ein Atomrumpf nicht vorhanden ist.

Der Sachverhalt ist also dieser: Die relativistische Formel bleibt für Wasserstoff-, Röntgen- und sichtbare Spektren erhalten, aber ihre modellmäßige Grundlage scheint der empirisch erforderlichen Quantenbezifferung zu widersprechen. Die Lösung dieses Widerspruchs dürfen wir erwarten von der im Entstehen begriffenen neuen Quantenmechanik, der die hier gegebene Quantenordnung der Wasserstoffniveaus vielleicht als Richtschnur dienen kann.

Erwiderung auf eine Kritik von G. Wentzel.

Von A. Landé in Tübingen.

(Eingegangen am 28. Januar 1926.)

In dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichte G. Wentzel ein „abschließendes Wort“ zu einer früheren Diskussion zwischen ihm und dem Verfasser, über die sogen. gestrichenen Spektralterme und den Verzweigungssatz von Heisenberg und Verf. Abgesehen davon, daß ein abschließendes Wort nicht von einem der Diskutierenden allein in Anspruch genommen werden kann, darf sein Inhalt nicht unwidersprochen bleiben.

Es handelte sich bei der Diskussion um Schwierigkeiten, die, wie wir jetzt wissen, nach dem damaligen Stande der Theorie nicht gelöst werden konnten, weil eben manche Erfahrungsergebnisse mehr für die eine, manche mehr für die andere Deutung sprachen. Wentzel glaubte dem einen, Verfasser dem anderen Teile der Erfahrung mehr Gewicht beilegen zu sollen, bis schließlich durch die neueren Arbeiten von Russell und Saunders, Goudsmit, Heisenberg und Hund beide Ansichten halb als richtig, halb als falsch erwiesen wurden, indem eine dritte neue Ansicht die Lösung brachte.

Nach Wentzels Darstellung hätten dagegen die neueren Ergebnisse ihm allein recht, dem Verfasser allein unrecht gegeben. Bei der Begründung dieser Ansicht hat Wentzel jedoch übersehen, daß neben den Punkten, die zugunsten seiner Ansicht entschieden worden sind, auch noch andere Punkte vorlagen, bei denen dies nicht der Fall ist. Bei dem inzwischen erfolgten Wechsel der quantentheoretischen Vorstellungen würde es kaum angebracht sein, hier auf Einzelheiten einzugehen.

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 730, 1925.

Über die photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze.

(Erste Mitteilung: Über photochemische Absorption von Bichromat.)

Von **J. Plotnikow** und **M. Karschulin** in Zagreb.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1926.)

Es wurden die Lichtabsorptionsverhältnisse bei Bichromatsalzen näher untersucht und der Streifen der photochemischen Absorption spektrographisch bestimmt.

1. Einleitung. Wie seinerzeit einer von uns mitgeteilt hat[1]) steht im Arbeitsprogramm des hiesigen Instituts auch die allseitige Erforschung der photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze, und es ist auch schon eine Arbeit über deren Oxydationseigenschaften im Lichte veröffentlicht worden[2]).

In der vorliegenden Abhandlung werden die optischen und photochemischen Lichtabsorptionsverhältnisse der Chromatsalze näher untersucht.

Als erste Aufgabe haben wir uns die Bestimmung des Streifens der photochemischen Absorption gestellt[3]). Zu diesem Zwecke haben wir uns zuerst eine Reihe von Absorptionskurven nach der spektrographischen Methode hergestellt und dann die spektrale Empfindlichkeit der Chromatsalze nach derselben Methode bestimmt.

2. Die Versuchsmethode. Die Absorptionsdiagramme von Bichromat und Chromatsalzen wurden mit Hilfe des großen Quarzspektrographen von Hilger, London, gewonnen. Von einem von uns[4]) wurden seinerzeit einige derartige Diagramme erhalten, aber es waren zu wenige, um sich einen klaren Überblick über die obwaltende Absorptionsverhältnisse verschaffen zu können. Zur Herstellung des Bogens wurden Eisenelektroden genommen, die in dem Köhlerschen[5]) regulierbaren Stativ befestigt waren. Für die Befestigung der Balyröhren wurde das Plotnikowsche[6]) Kippstativ verwendet.

Für die photographischen Aufnahmen der Spektrogramme wurden die Ilfordplatten „Rapid“ und „Spezial-Rapid“ benutzt. Die Expositions-

[1]) Plotnikow, ZS. f. Elektrochem. **82**, 13, 1926; vgl. Lehrb. Allgem. Photoch., S. 199, 200, 201. Berlin 1920; ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 40, 1919.

[2]) Schwarz. ZS. f. Elekrochem. **32**, 16, 1926.

[3]) Siehe darüber Plotnikow, Allgem. Photoch., S. 140, 181, 205, 207.

[4]) Derselbe, ebenda, S. 12, 13. Berlin 1920.

[5]) Derselbe, Photoch. Versuchstechnik, S. 150. Leipzig 1912.

[6]) Derselbe, ZS. f. wiss. Photogr. **20**, 219, 1921; ZS. f. techn. Phys. **4**. 120, 1924.



dauer war zwei Sekunden und die Entwicklungsdauer zwei Minuten bei 18°. Die Entwickelung geschah im Dunkeln; im Notfall benutzte man die Wrattensche Grünfilterlampe[1]) für die panchromatischen Platten.

Die Abmessung der Spektra geschah mit Hilfe des Plotnikowschen[1]) Beleuchtungskastens. Die Absorptionskonstanten für den sichtbaren Teil des Spektrums wurden mit Hilfe des König-Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers nach der bekannten Methode[1]) gemessen, wobei als Lichtquelle eine Lichtpunktlampe von 50 Kerzen, 4,5 Amp. und 6 Volt, die für Kinozwecke gewöhnlich benutzt wird, verwendet wurde. Die Eichung der Prismenstellung geschah mit Hilfe des Quecksilberbogenlichtes.

Was die Bestimmung des photochemischen Absorptionstreifens anbetrifft, so wurde hier der von Plotnikow angegebene Weg eingeschlagen; zu diesem Zwecke wurde ebenfalls der Quarzspektrograph verwendet, in dem man statt der photographischen Platte ein lichtempfindliches Chromatsalzgemisch benutzte. Am nächsten lag der Gedanke, die Chromatgelatine dazu zu verwenden, aber sie ergab eine zu kleine Lichtempfindlichkeit. Dann wurde versucht, der mit Chromatsalzen getränkten Gelatine verschiedene Farbstoffe zuzusetzen, aber auch das ergab nicht das gewünschte Resultat. Zu diesem Zwecke wurde eine große Reihe von Farbstoffen auf ihr Verhalten im Lichte in Gegenwart von Chromatsalzen geprüft und dabei das interessante Resultat erhalten, daß nur das Cresylblau 2 BS sich dazu als geeignet erwies, weil das Gemisch im Dunkel genügend beständig ist und im Licht in einen roten und rot fluoreszierenden Farbstoff übergeht[2]). Diese Lichtreaktion Cresylblau + Bichromat wurde auch im Ultramikroskop von Zeiss (mit Kardioidkondensor und Quarzglaszubehör) näher untersucht und mit Hilfe der Phokukamera auch mikrophotographiert. Als das beste Medium für die Herstellung der lichtempfindlichen Chromatplatten hat sich das Kollodium, dem Methylalkohol zugegeben ist, erwiesen, und am empfindlichsten sind die Platten dann, wenn sie nicht ganz trocken, sondern noch klebrig verwendet werden. Nach vielem zeitraubenden Herumprobieren hat sich folgende Mischung für Kollodiumemulsion als besonders geeignet erwiesen: Auf 250 cm² (25 × 10) der Fläche der gutgereinigten Glasplatte kommen: 1. 17 cm³ Kollodium und 10 cm³ bei 20° gesättigter Lösung von Ammoniumbichromat in Methylalkohol; 2. 22 cm³ Kollodium mit 8 mg Cresylblau 2 BS darin und 5 cm³ der obigen Bichromatlösung in Methylalkohol.

---

[1]) Plotnikow, Photoch. Versuchstechnik, S. 151, 153, 139. Leipzig 1912.
[2]) Derselbe, ZS. f. Elektrochem. **32**, 13, 1926.



Die Empfindlichkeit wurde mittels der gewöhnlichen 30 Amp.-Kohlenbogenlampe geprüft. Als aber die auf diese Weise präparierten Platten, sowohl die mit reinem Bichromat im Kollodium, wie auch die mit Bichromat-Cresylgemisch in den Quarzspektrographen eingestellt wurden, ergab sich auch nach mehrstündiger Belichtung keine merkliche Veränderung der lichtempfindlichen Schicht. Das Metallbogenlicht hat sich als zu schwach erwiesen. Dann wurden andere Lichtquellen ausprobiert und erst bei Anwendung einer starken Lichtbogenlampe von 100 Ampere Gleichstrom bei 110 Volt und bei Anwendung von Goerz-Beck-Kohlen[1]) und einstündiger Belichtung bekam man das erste positive Resultat. Die Verwendung von Goerz-Beck-Kohlen hatte folgende Vorzüge: erstens ergab sie bei 100 Ampere eine große Lichtstärke von etwa 90000 Hefnerkerzen; zweitens brennt der Bogen dabei sehr ruhig und drittens bekommt man ein intensives Spektrum, das sich bis etwa 210 mμ erstreckt. Die Kontrolle der Spektrumausbreitung und der Schärfe seiner Linien geschah auf sehr einfache Weise mit der Uranylfluoridplatte, die wir uns selber nach den Vorschriften von Steubing[2]) hergestellt hatten und die sich in jeder Beziehung sehr gut bewährt hatte.

Nach einstündiger Belichtung mit diesem starken Lichte bekommt man auf der Kollodiumbichromatglasplatte in den Teilen des Spektrums, für die das Bichromat lichtempfindlich ist, einen dunkelbraunen Streifen, der an den Stellen, wo das stärkste Licht gewirkt hat, auch am intensivsten gefärbt ist. Wenn man nach der Belichtung die Platte ins Wasser legt, so läßt sich das ganze photochemisch noch nicht umgesetzte Bichromat sehr schnell und leicht auswaschen und es bleibt auf der wasserklaren Kollodiumschicht nur das klare braune Lichtbild.

Plotnikow meint, daß man diese Eigenschaft des Bichromatkollodiums zur Herstellung von Lichtbildern auf Glas, Papier und Film verwenden könnte. Entsprechende Versuche sind im Gange.

3. Versuchsergebnisse. Die Resultate der spektrophotographischen Messungen mit dem Hilgerschen Quarzspektrographen sind in der Fig. 1 in Form von Absorptionsdiagrammen angegeben. Für den Farbstoff wurden die Konzentrationen: Kurve 1 71 mg/Liter, Kurve 2 35 mg/Liter und für Kaliumbichromat: Kurve 1 0.4 norm. (gesättigt bei 20°); 2 $n/60$;

---

[1]) Gehlhoff, ZS. f. techn. Phys. 1, 47, 1920; 4, 138, 1923. Der dazu gehörige fein regulierbare Rheostat wurde im hiesigen Institut von dem Assistenten Prof. Schplait und dem Mechaniker Fumić verfertigt.

[2]) Steubing, Phys. ZS. 26, 329, 1925.

3 n/600; 4 n/1200; 5 n/3000; 6 n/6000 genommen. Die Ordinaten bedeuten die Schichtdicken und die Abszissen die Wellenlängen.

Der Farbstoff hat zwei große Absorptionsstreifen, die voneinander getrennt sind; durchlässig sind die blauen, violetten und ein Teil der ultravioletten Strahlen. Bichromat in gesättigter Lösung absorbiert alle

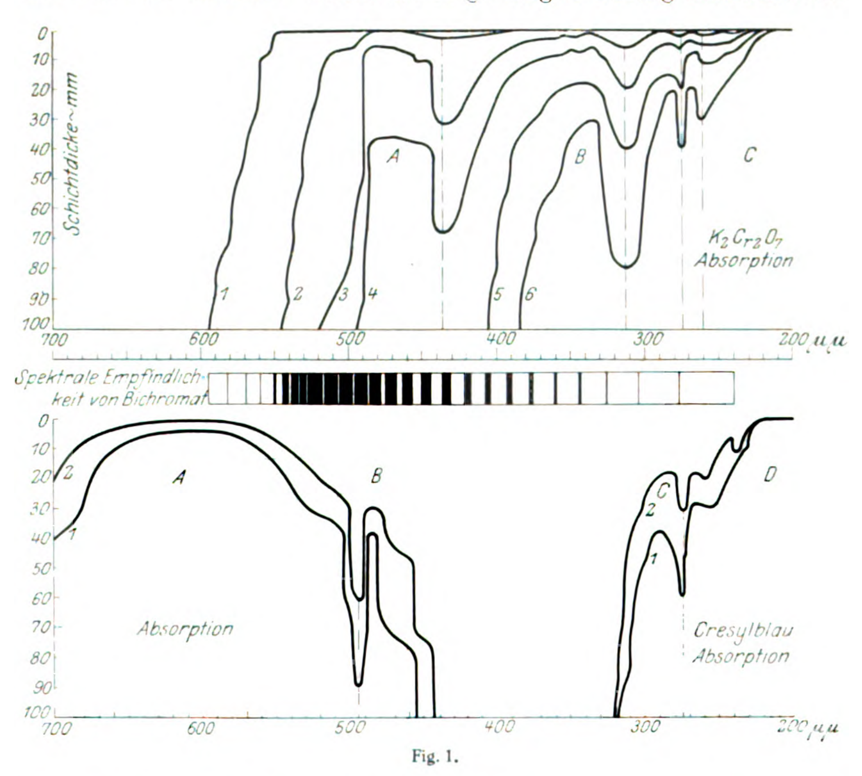


Fig. 1.

Strahlen von den gelben 595 mμ bis zu den äußersten ultravioletten. Mit der Konzentrationsabnahme schnürt sich die Absorption immer mehr zusammen, zerfällt in zwei getrennte Teile und schließlich bleibt nur ein Teil im äußersten Ultraviolett, der das Gebiet der allerstärksten Absorption darstellt.

Der Streifen der photochemischen Absorption beginnt mit schwacher Bräunung ebenfalls bei 595 mμ wie die allgemeine Absorption; dann steigt die Lichtempfindlichkeit schnell bis zum grünen 540 mμ, und dieses Maximumgebiet erstreckt sich bis zum Blaugrünen 480 mμ. Wo das Maximum selbst liegt, konnte man schwer feststellen (ungefähr bei 500 mμ); später beginnt ein langsamer Abfall der Lichtempfindlichkeit

nach dem ultravioletten Teil zu, und noch bei 240 mμ konnte man eine, wenn auch sehr schwache Lichtwirkung konstatieren. Diese Verhältnisse sind bildlich in Form des gestreiften Diagramms wiedergegeben; die breiten und nahe aneinander liegenden Streifen sollen die starke Lichtempfindlichkeit und die schmalen und weit voneinander gelegenen die schwache Lichtempfindlichkeit darstellen.

Das Farbstoff-Bichromatgemisch hatte genau dasselbe Lichtempfindlichkeitsdiagramm geliefert, wie das oben angegebene vom reinen Bichromatkollodium.

Die Beobachtungen im Ultramikroskop hatten folgende Resultate.

Cresylblau im Wasser ergibt einen roten Grund, auf dem keine Teilchen zu sehen waren. Bei Zusatz von Bichromat sieht man in großer



Fig. 2. Cresylblau + Bichromat im Wasser.

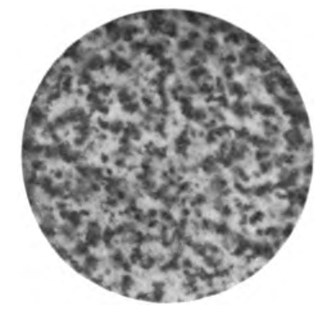


Fig. 3. Bichromat + Alkohol.

Zahl nadelförmige Teilchen von grüner Farbe: diese Farbe rührt von der blauen Farbe des Farbstoffes selbst und der gelben Farbe des adsorbierten Bichromats her (s. Fig. 2).

Mit der Zeit verschwindet infolge der eintretenden Lichtreaktion die gelbe Farbe von Bichromat, und die Teilchen färben sich rötlich.

In flüssigem Kollodium sieht man ebenfalls diesen rötlichen Grund.

Bei Eintrocknen scheidet sich eine feine dichte Grütze von grauem Ton aus, die das ganze Gesichtsfeld bedeckt und verdunkelt. Mit der Zeit verschwinden diese Teilchen und das Feld erhält wieder seine rötliche Farbe.

Bei Bichromatzusatz erhält man eine Menge runder Teilchen, die sich in lebhafter Bewegung befinden, sich schnell vergrößern und nach einigen Sekunden unbeweglich werden; sie sind grünlich gefärbt, und mit der Zeit schlägt ihre Farbe wieder in die rötliche um.

Cyanin in flüssigem Kollodium gab keine Teilchen, und beim Eintrocknen erhält man ein prachtvolles Farbenbild, das uns an das Raster einer ausfixierten Autochrom-Lumièreplatte erinnert[1]).

Kristallviolett ergab ebenfalls ein ähnliches farbiges Bild, nur mit ein wenig anderer Farbenverteilung. Bichromat mit Alkohol scheidet im Lichte bekanntlich die unlösliche Chromichromatverbindung aus, die im ersten Moment als Grütze beweglicher Teilchen aussieht, und nach wenigen Sekunden ballen sich hier größere Gruppen zusammen (Fig. 3). Zusatz von Cresylblau ändert dies Bild nur insofern, als noch ein rötlicher Grund sichtbar wird.

4. Kritische Betrachtungen von Plotnikow über die Versuchsergebnisse. Bei der Betrachtung der Absorptionsdiagramme (Fig. 1) entsteht von selbst die Frage, ob man die Maxima *A*, *B*, *C* als Gipfelpunkte von Absorptionsstreifen, die sich übereinanderlagern, oder von einem Streifen betrachten soll.

Auf diese Frage können wir zurzeit keine Antwort geben. Es fragt sich weiter, ob wir das auf irgendwelche Weise experimentell nachzuprüfen imstande wären? Hier könnten unseres Erachtens zwei Wege eingeschlagen werden. Der eine ist von Lazareff[2]) angegeben worden und besteht in der starken Abkühlung der zu untersuchenden Substanz, bis zu der Temperatur der flüssigen Luft oder des Wasserstoffs. Dann müssen die verschiedenen Streifen sich stark zusammenschnüren und trennen, wie er es z. B. bei Pynacyanol auch tatsächlich beobachtet hat. Der zweite Weg ist von Plotnikow[3]) angegeben und besteht im Studium

[1]) Vielleicht würde Herrn Predvotiteleff das ultramikroskopische und kolloidchemische Studium der Farbstoffkollodiumhäutchen für seine Untersuchungen von Interesse sein. Falls aber auch nach allen möglichen chemischen und photochemischen Nachprüfungen die von ihm und seinen Schülern beobachtete Erscheinung beim Farbausbleichen (ZS. f. Phys. **32**, 226, 1925; **35**, 38, 1925) sich als von rein physikalischer Natur erweist, so wird diese aus den Beispielen für die „photochemischen" periodischen Erscheinungen einfach gestrichen. Noch auf eins möchten wir aufmerksam machen, daß der gewöhnliche Äther, der für die Kollodiumherstellung benutzt wird, meistens als Verunreinigung: Fuselöl, Weinöl, H_2O_2, O_3, Aldehyde, Vinylalkohol, S-Verbindungen, Ätherperoxyde, Wasser, Alkohol usw. enthält (vergl. Krausch, Prüfung chem. Reagenzien. Berlin 1896).

Die Zellulose gibt mithin Asche (SiO_2) und Eisen als Verunreinigung. Alle diese Faktoren können einen chemischen oder photochemischen Einfluß auf das Ausbleichen der Farbstoffe ausüben. Und erst wenn man sich vergewissert hat, daß diese es nicht tun, kann man rein physikalische Erklärungen aufstellen.

[2]) Lazareff, ZS. f. phys Chem. **100**, 266, 1922; vgl. Plotnikow, Lehrb. allgem. Photoch., 1920, S. 207.

[3]) Plotnikow, ZS. f. phys. Chem. **79**, 641, 1912; Photoch. Studien, Mong. russ. Moskau 1912; ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 40, 1919.



des Einflusses des Mediums auf die Absorptionskonstanten der betreffenden Substanz. Es wird dabei angenommen, daß die Lichtabsorptionskonstanten eines Absorptionsstreifens bei verschiedenen Wellenlängen sich in gleicher Weise mit der Änderung des Mediums verändern werden; zwei verschiedene Streifen müssen sich verschieden und mitunter auch in entgegengesetzter Richtung verändern. Die ersten Versuche in dieser Hinsicht wurden von ihm am Brom gemacht, wo auch tatsächlich eine verschiedene Beeinflussung der Konstanten durch das Medium konstatiert wurde. Diese Messungen sind aber noch zu mangelhaft, da sie nur an einigen Linien des Quecksilberspektrums ausgeführt wurden, und erfordern deshalb eine Fortsetzung und Ausbreitung der Messungen auf das ganze Spektrum. Dann wird man erst imstande sein, irgendwelche Schlüsse zu ziehen. Ähnliche Messungen müssen auch an Bichromat angestellt werden.

Für Cresylblau haben sich zwei getrennte Streifen der Lichtabsorption ergeben. Im Blauviolett und in einem Teil des Ultravioletts ist der Farbstoff ganz durchlässig. Ob die Gipfel *B* und *C* auch hier als besondere Streifen zu betrachten sind, kann man erst nach eingehender Untersuchung dieser Frage feststellen. Das allerinteressanteste Resultat hat der Streifen der photochemischen Absorption gegeben Bisher war man, auf Grund der Angabe von Eder[1]), der Meinung, daß Bichromat nur im Blau und Violett empfindlich ist. Hier bekommen wir aber ein ganz anderes und sehr charakteristisches Bild, nämlich, daß die Lichtempfindlichkeit sofort mit der Absorption des Lichtes bei 595 mμ im Gelb beginnt, schnell zum Maximum im Grün, etwa bis 500 mμ ansteigt, um dann langsam bis 240 mμ abzunehmen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei noch stärkerem Lichte und längerer Exposition der Streifen sich auch bis 200 mμ erstrecken wird.

Der Abstieg der Lichtempfindlichkeit oder der photochemischen Absorption ist ganz regelmäßig und gibt uns keine Andeutungen dafür, daß hier irgendwo andere Maxima, d. h. andere Streifen der photochemischen Absorption vorhanden sind. Die gewöhnliche thermische Absorption wächst dagegen ständig, aber unregelmäßig in der Richtung des ultravioletten Endes. Wenn diese Schlußfolgerung, daß wir es hier nur mit einem Streifen zu tun haben, richtig ist, so müssen in diesem ganzen Gebiete der Lichtempfindlichkeitszone die photochemischen Eigenschaften dieselben sein, nämlich, wir müssen immer denselben Temperatur-

[1]) Eder, Wien. Ber. **128**, 30, 1919.



koeffizienten 1, den Plotnikow[1]) schon früher gefunden hat, erhalten, und im ganzen Streifen muß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der „photochemischen Absorption“ sein und der Proportionalitätskoeffizient muß unabhängig von der Wellenlänge stets derselbe bleiben. Nun fragt es sich, wie sollen wir diese photochemische Absorption messen und sie von der allgemeinen Absorption quantitativ trennen? Vorläufig haben wir noch keine Methode dazu, und wenn einmal eine gefunden wird, so wird zugleich auch eins der wichtigsten Kapitel der Photochemie aufgeschlossen. Bestimmen wir aber diesen Proportionalitätsfaktor in bezug auf die allgemeine Lichtabsorption, so werden wir selbstverständlich keine Regelmäßigkeiten erhalten können, was früher irrtümlicherweise so gedeutet wurde, daß das Grotthus- van't Hoffsche photochemische Absorptionsgesetz in solchen Fällen nicht gültig ist. Nach oben Gesagtem ist es aber klar, daß es sich hier nur um eine scheinbare Abweichung handeln kann, die dadurch entseht, daß man noch nicht imstande ist, die thermische Absorption quantitativ zu eliminieren.

Der zweite interessante Befund ist das, daß die Zugabe des Farbstoffes zu Bichromat keine Änderung in der spektralen Empfindlichkeit ergibt, ungeachtet dessen, daß die gesamte Absorption stark verändert wird; sie summiert sich aus den beiden Absorptionen des Bichromats und des Farbstoffs, ob streng additiv oder nicht, können erst die weiteren Versuche entscheiden, denn, wie Plotnikow[2]) seinerzeit gezeigt hat, besteht bei vielen Farbstoffen ein kompliziertes Verhältnis. Das Farbstoffmolekül scheint von Hause aus nicht photoaktiv zu sein, denn weder im Wasser, noch in Kollodium oder Gelatine konnte eine chemische Veränderung konstatiert werden[3]). Aus diesem Grunde tritt hier als photochemische Komponente ausschließlich das Bichromat hervor. Man könnte diese Kombination zur Prüfung des Lichtverteilungsgesetzes zwischen zwei lichtabsorbierenden Medien verwenden.

Die Lichtverteilung zwischen zwei oder mehreren absorbierenden Komponenten ist in der Photochemie ein Kapitel für sich, das noch seiner Lösung harrt. Bisher sind hier zwei Richtungen vorhanden, die eine wird von Plotnikow, die andere von Langedijk vertreten. Das experimentelle Material ist noch so dürftig, daß man zurzeit noch nicht

---

[1]) Plotnikow, ZS. f. wiss. Photogr. 19, 40, 1919.

[2]) Derselbe, ZS. f. phys. Chem. 79, 641, 1912.

[3]) Nebenbei sei bemerkt, daß dieser Farbstoff in Kombination mit Äskulin oder Chininsulfat ein gutes Lichtfilter für die blaue Quecksilberlinie 436 $m\mu$ ergeben muß.



entscheiden kann, welcher von diesen Richtungen man den Vorzug geben soll[1]).

Erst weiteres gründliches experimentelles Studium kann uns einen Entscheid darüber bringen.

Und noch eine Frage steht im Zusammenhang mit dem oben Erwähnten, nämlich die Frage der gleichzeitigen Wirkung verschiedener Strahlen. Haben wir nur einen Streifen der photochemischen Absorption, so müßte eigentlich die Summe der Einzelwirkungen verschiedener monochromatischer Strahlen gleich sein der gleichzeitigen, also summarischen Wirkung aller Strahlen. Ob das tatsächlich so sein wird, das kann nur der Versuch entscheiden. Beim Vorhandensein mehrerer Streifen der photochemischen Absorption braucht diese additive Regel nicht zu gelten. Und wie die Versuche von Plotnikow[2]) gezeigt haben gilt sie auch nicht, sondern die Summe der Einzelwirkungen hat sich fast um 50 Proz größer als die summarische Wirkung ergeben. Padoa und Nerina[3]) haben diese an mehreren Reaktionen bestätigt gefunden, wobei sie noch größere Differenzen erhalten haben.

In unserem Falle ist der Streifen der photochemischen Absorption mit seinem Maximum nach den längeren Wellen gerichtet. Ist das als eine allgemeine Regel zu betrachten? Die bisherigen rein qualitativen Beobachtungen scheinen diesem nicht zu widersprechen.

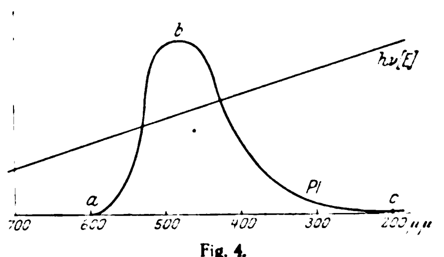


Fig. 4.

Wenn wir die Stärke der Bräunung des Bichromats, die wir schätzungsweise mit dem Auge bestimmen können, auf die Abszisse bringen und die Wellenlängen als Ordinaten nehmen, so erhalten wir die Plotnikowsche Kurve *abc* in der Fig. 4.

Nehmen wir als Anregungshypothese an, daß der Charakter der Kurve der photochemischen Absorption bei allen Lichtreaktionen mit einem Streifen der photochemischen Absorption derselbe bleibt und daß nur die Höhe des Gipfels und die Ausbreitung des Streifens variieren können, so muß sich auch ein allgemeiner mathematischer Ausdruck

[1]) Diese Bemerkung sowie auch die beiden Oxforder Vorträge von Plotnikow (Trans. Faraday Soc. **21**, 63, 1925, Part 3) können als Antwort auf den Aufsatz von Langedijk (Rec. trac. chim. Pays-Bas. **44**, 931, 1925) über diese Frage dienen.

[2]) Plotnikow, ZS. f. phys. Chem. **79**, 641, 1912.

[3]) Padoa und Nerina, Gaz. chim. ital. **54**, 147, 1924.

dafür finden lassen. Man könnte versuchen, auf quantentheoretischem Wege dazu zu kommen; man kann aber auch auf empirischen Wege dazu gelangen, falls ein umfangreiches Versuchsmaterial vorliegen wird. Nach dem äußeren Anblick der Kurve zu urteilen, könnte hier eine Formel von der Art des Planckschen Strahlungsgesetzes oder von $y = a\,[e^{-k_1 x} - e^{-k_2 x}]$ und ähnlichen Formen anwendbar sein. Die weitere Erforschung dieser grundlegenden Frage wird uns schon den richtigen mathematischen Ausdruck einmal geben. Aber auch der bloße Anblick dieser Kurve *abc* gibt uns die Möglichkeit, manche wichtige Schlüsse zu ziehen. Jetzt ist es verständlich, warum das Einsteinsche photochemische Gesetz mit der Erfahrung so wenig übereinstimmt. Wenn man dies Gesetz graphisch darstellt, so ergibt es eine breite Parabel (Einsteinsche $h\nu$-Kurve) ohne Anfang und ohne Ende. Diese kann ganz über unsere Kurve *abc* gehen, sie kann sie schneiden, wie es in der Fig. 4 gezeichnet ist, und sie kann sie auch tangieren. Und in diesem letzten Falle sind, wenn dazu noch der Nutzkoeffizient der photochemischen Absorption 1 ist, d. h. daß die ganze photochemisch absorbierte Energie in die chemische umgewandelt wird, werden die beiden Energiewerte: der aus dem Versuch gefundene und der nach der Einsteinschen Formel berechnete, übereinstimmen; aber es ist auch sofort klar, daß diese Übereinstimmung nur in einem sehr engen Wellenlängenintervall beim Tangierungspunkt und selbstverständlich nur unter bestimmten Versuchsbedingungen eintreten kann. Es ist auch weiter klar, daß derartige Fälle nur vereinzelt vorkommen und als eine sehr seltene Ausnahme betrachtet werden müssen, was bekanntlich auch den Tatsachen entspricht[1]) und was natürlich auch kein Recht gibt, die Einstein-Formel als Gesetz zu bezeichnen.

Die Aufgabe der quantentheoretischen Forschung ist es, auf Grund von diesem und weiteren experimentellen Ergebnissen die wahre Form der Funktion der Abhängigkeit der photochemischen Absorption und ihren Nutzkoeffizienten von der Wellenlänge, von der Temperatur und von dem Chemismus der betreffenden photoaktiven Reaktionskomponente zu bestimmen und sie quantentheoretisch auszudrücken[2]).

[1]) Vgl. Plotnikow, Oxforder Vorträge (Trans. Faraday Soc. **21**, 63, 1925, Part 3; ZS. f. wiss. Photogr. **21**, 133, 1922; **22**, 110, 1923) und Dhar und Mükeriji, in demselben Oxforder Band der Farad. Soc.

[2]) Die in diesem Kapitel angestellten Betrachtungen könnten als Antwort an alle diejenigen dienen, die noch an irgendwelche Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes glauben. Vgl. z. B. Jung, S. 1507. Stähler Handb. d. Arbeitsn. **2**, 2, 1925. Kellermann, Chem. Kal. 1926. Meidinger, ZS. f. angew. Chem. **38**, 1029, 1925.



Ähnliche Verhältnisse haben sich auch bei Gyulai[1]) beim Vergleich der allgemeinen Lichtabsorptionskurve mit der beim selektiven photoelektrischen Effekte des blau und violett gefärbten Steinsalzes erhaltenen ergeben. Es ist anzunehmen, daß die photoelektrische Kurve unserer photochemischen Absorption entspricht und ihre äußere Form ist der unseren auch weitgehend ähnlich.

5. Kurze Zusammenfassung und Schluß. 1. Es wurde mit Hilfe des großen Quarzspektrographen von Hilger eine Reihe von Spektrogrammen von Bichromat bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken erhalten, aus denen hervorgeht, daß die Lichtabsorption im Gelb bei etwa 595 mμ beginnt und sich mit immer zunehmender Stärke der Absorption bis in das äußerste Ultraviolett erstreckt.

2. Auf dieselbe Weise wurde mit Hilfe einer Lichtquelle von etwa 100000 Hefnerkerzen das Spektrogramm der „photochemischen Absorption“ auf einer Bichromatkollodiumplatte erhalten, wobei sich das Resultat ergeben hat, daß auch die photochemische Absorption im Gelb bei 595 mμ beginnt, im Grün etwa bei 500 mμ ein Maximum erreicht und dann langsam bis etwa 240 mμ abnimmt.

3. Es wurden Betrachtungen über das Verhältnis des Einsteinschen photochemischen Gesetzes zu diesem Versuchsergebnis angestellt, aus denen sich seine volle Unbrauchbarkeit ergibt.

4. Es wurden ultramikroskopische Beobachtungen an manchen Farbstoffen ausgeführt und mikrophotographische Aufnahmen gemacht.

Zagreb, 25. Jan. 1926, Phys.-chem. Inst. der Kgl. Techn. Hochsch.

---

[1]) Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 414, 1926.

Die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Veröffentlichung von A. Joffé und E. Zechnowitzer.)

(Eingegangen am 29. Januar 1926.)

Es wird gezeigt, daß der von Joffé und Zechnowitzer gezogene Schluß auf eine Unwirksamkeit des mikrokristallinen Baues verformter Kristalle für die elektrolytische Leitfähigkeit nicht gerechtfertigt ist. Alle von diesen Autoren experimentell gefundenen Tatsachen stimmen mit den Folgerungen der „Oberflächentheorie" der elektrolytischen Stromleitung in kristallisierten Körpern überein.

Wie bereits im Vorjahr mehrfach hervorgehoben worden ist[1]), erscheint es kaum möglich, die von v. Hevesy für die elektrolytische Leitung in Festkörpern vertretene „Platzwechsel"-Theorie mit den bekannten Bedingungen der Kristallgitterstrukturen verträglich zu machen. Vielmehr hat sich gezeigt, daß man dem idealen Laue-Bornschen Kristallgitter der heteropolaren Salze ohne Bedenken die elektrolytische Leitfähigkeit Null zuschreiben kann; da die Realkristalle ausnahmslos ein submikroskopisch-feinmaschiges Netz von Poren und anderen Gitterinhomogenitäten besitzen, genügt es, ihre beobachtbare Leitfähigkeit auf das Vorhandensein thermischer Ionenbeweglichkeiten an „inneren" (und äußeren) Oberflächen zurückzuführen. Offenbar kann diese Vorstellung insofern als Vertiefung der Auffassung v. Hevesys angesehen werden, als sie mit Molekularvorgängen operiert, deren Wirksamkeit den vermuteten Platzwechselvorgängen gleichkommt, wenn sie sie auch auf zweidimensionale Bereiche einschränkt. Es liegt auf der Hand, daß alle von v. Hevesy zugunsten seiner Auffassung namhaft gemachten Umstände, die eine „Auflockerung" der Kristallgitter in seinem Sinne begünstigen sollten, auch für die neue Auffassung in der gleichen Richtung tätig sind. So bedingt z. B. Temperaturerhöhung eine Vergrößerung der Oberflächen-Ionenbeweglichkeiten, welche in den bekannten Ionenstrahlversuchen von G. C. Schmidt unmittelbar verfolgbar geworden sind; Vergrößerung der äußeren Oberflächen, wie sie beim Übergang vom Einkristall zum (merklich ungeordneten) Kristallaggregat erhalten werden

---

[1]) A. Smekal, Wien. Anz.. 25. Juni 1925, S. 159; Phys. ZS. **26**, 707, 1925; Wien. Anz. 22. Oktober 1925, S. 191; Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 50 u. 52, 1925.



kann, und ähnlich auch Fremdbeimengungen, führen dagegen zu einer Zunahme der wirksamen „Gesamtoberfläche" des elektrolytischen Leiters.

Von einer Anschauung ausgehend, welche der oben dargelegten verwandt zu sein scheint, versuchen die in der Überschrift genannten Autoren in einer eben erschienenen Veröffentlichung [1]) den nach v. Hevesy „auflockernd" wirkenden Übergang vom Einkristall zum Vielkristall als für die elektrolytische Leitung belanglos nachzuweisen. Künstliche Steinsalzkristalle werden einer langsamen plastischen Deformation unterworfen und auf eine etwaige Änderung ihrer spezifischen Leitfähigkeit geprüft. Nähere Angaben über die Versuchsanordnung, insbesondere über die Richtung des verformenden Kraftangriffes werden bedauerlicherweise unterlassen [2]). Als Endergebnis wird Konstanz [3]) der elektrolytischen Leitfähigkeit innerhalb der wohl höchstens 5 Proz. betragenden Meßgenauigkeit angegeben. Jedesmal, wenn durch einen Gleitsprung des Kristalls eine Vergrößerung seiner äußeren Oberfläche entsteht, wird allerdings eine deutliche und plötzliche Stromvergrößerung festgestellt, welche nachher teilweise zurückgeht; bezüglich dieser, im Falle ihrer Realität höchst wichtigen Tatsache fehlen quantitative Angaben leider vollständig.

Aus der zuletzt erwähnten Erscheinung schließt Joffé, daß eine Zunahme der elekrolytischen Leitfähigkeit nur bei Entstehung neuer freier Oberflächen möglich ist. Wie man sieht, stimmt diese Auffassung mit der eingangs erwähnten, bereits früher gefolgerten des Verfassers völlig überein; inwieweit es aber berechtigt erscheint, sie aus dem vorliegenden experimentellen Befund zu folgern, entzieht sich mangels aller Zahlenangaben der Beurteilung. Trotzdem hier mancherlei Zweifel geltend gemacht werden könnten, möge diese Folgerung Joffés einstweilen als unbedenklich hingenommen werden. Während Joffé aus der gefundenen Unveränderlichkeit der spezifischen Leitfähigkeit bei plastischer Deformation aber auf völlige Unwirksamkeit der mikro-

---

[1]) A. Joffé und E. Zechnowitzer, ZS. f. Phys. **35**, 446, 1926.

[2]) Dieser Mangel ist auch bei der vorangehenden Veröffentlichung von A. Joffé und M. Lewitsky, ZS. f. Phys. **35**, 442, 1926, zu verzeichnen und einer befriedigenden Urteilsbildung über den dort geschilderten Sachverhalt recht abträglich.

[3]) In meinem Danziger Vortrag, ZS. f. Phys. **26**, 707, 1925, habe ich auf S. 711 angegeben, daß Joffé eine Zunahme der elektrolytischen Leitfähigkeit mit der Reckung gefunden hat, welche Angabe auf eine mündliche Mitteilung eines Teilnehmers vom Delfter Kongreß 1924 zurückgeht. Vielleicht ist sie auf die nachfolgend erwähnte vorübergehende Leitfähigkeitszunahme bei Gleitsprüngen des Kristalls zu beziehen, von welcher unten noch zu reden sein wird.

kristallinen Struktur schließen will, möchten wir glauben, hier sachgemäßer zu bleiben, wenn wir bloß keine merkliche Veränderung des Einflusses dieser Struktur feststellen und die Ursache davon in den Besonderheiten des Deformationsvorganges erblicken. Hierzu muß allerdings erkannt werden, daß die elektrolytische Leitung, wie eingangs hervorgehoben, ausschließlich durch die Porenstruktur der Realkristalle bedingt wird[1]). Deformiert man nämlich den Realkristall, so werden die günstigst gelegenen Porenzonen zu Gleitflächenscharen ausgearbeitet[2]), wobei somit ein Teil der vorhandenen „inneren“ Oberflächen benutzt wird, jedoch keine Neubildung solcher Flächen eintritt. Es findet demnach keine Vergrößerung der „inneren“ Oberflächen statt, aber auch keine merkliche Verminderung, da der in die äußere Begrenzung des Kristalls übergehende Teil der Gleitflächen gegenüber dem in seinem Innern verbleibenden als verschwindend klein angesehen werden darf. Da bei der Reckung überdies nur ein sehr geringer Prozentsatz der „Gesamtoberfläche“ des festen elektrolytischen Leiters in Mitleidenschaft gezogen wird[2]), vermögen die mit der Verfestigung verbundenen Veränderungen der Gleitbahnen keine größenordnungsmäßig merkliche und dauernde Beeinflussung der elektrolytischen Leitung herbeizuführen. Vom Standpunkt der „Oberflächentheorie“ der elektrolytischen Stromleitung ist demnach keinerlei größere Veränderung der spezifischen

---

[1]) Nach Joffé soll „die Leitung der heteropolaren Kristalle durch normale Dissoziation zu erklären“ sein, doch wird nichts darüber gesagt, welches die Kennzeichen dieses Vorganges sind und wie die Fortbewegung der Ionen im Kristall — die Hauptschwierigkeit der bisherigen Auffassung — vorzustellen ist. — In einer seither erschienenen Veröffentlichung von J. Frenkel, ZS. f. Phys. **35**, 652, 1926, wird eine Theorie der elektrolytischen Festkörperleitung entwickelt, welche nach Angabe des Verfassers von den Jofféschen Vorstellungen ihren Ausgangspunkt nimmt. Die Theorie Frenkels ist aber unhaltbar, da sie die Existenz eines von den beweglichen Ionen aufgesuchten „Zwischengitterraumes“ postuliert, welche mit allen bekannten Kristallstrukturdaten unvereinbar ist — außer wenn man den „Zwischengitterraum“ mit Porenoberflächen und Porenrauminhalten gleichsetzen würde, wie es den eingangs geschilderten Vorstellungen entspricht. Auf weitere, davon nicht unabhängige Schwierigkeiten wird in der Frenkelschen Arbeit S. 657 selbst hingewiesen. Die Widerlegung der gelegentlichen Vermutung von v. Hevesy, daß die elektrolytische Leitung in Kristallen auf Verschiebung ganzer Ionenkolonnen beruhen könnte, wird von Frenkel A. Joffé zugeschrieben, während sie tatsächlich bereits vor Joffé von G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922, selbst erbracht worden ist (Zusatz b. d. Korrektur).

[2]) A. Smekal, Phys. ZS. **26**, 707, 1925. Näheres hierüber und über die Molekulartheorie der Verfestigungsvorgänge in einer bald erscheinenden Erweiterung eines in der Ortsgruppe Wien der Deutschen Gesellschaft für technische Physik am 9. November 1925 gehaltenen Vortrages.

Leitfähigkeit bei plastischer Deformation zu erwarten — ganz wie es Joffé und Zechnowitzer experimentell gefunden haben [1]).

Wie anderwärts noch ausführlicher gezeigt werden wird, ist für eine experimentelle Verfolgung der Molekularvorgänge an verformten Kristallen der lichtelektrische Effekt als der geeignetste Indikator anzusehen, da er praktisch an jedes Einzelatom im Bereich einer Gitterinhomogenität heranzukommen gestattet. Die Ergebnisse dieser Betrachtungsweise haben bereits früher voraussehen lassen [2]), daß meßbare, schnell abklingende Änderungen der elektrolytischen Leitfähigkeit nur im Anschluß an Gleitbewegungen der Kristalle beobachtbar sein dürften. Es ist nämlich zu erwarten, daß die zum Einsatz des Gleitvorganges erforderliche mechanische Arbeitsleistung zahlreiche in der Gleitebene gelegene Gitterionen so weitgehend lockert, daß diese während des Gleitens vom elektrischen Felde fortbewegt werden und einen vorübergehenden Stromstoß hervorbringen können. Daß diese Erscheinung von Joffé und Zechnowitzer tatsächlich gefunden worden zu sein scheint, darf vielleicht als das wichtigere Ergebnis ihrer Untersuchung angesehen werden; sie wäre wert, quantitativ weiter verfolgt und allenfalls auch bei solchen nichtregulären Kristallen untersucht zu werden, an welchen die theoretisch bedeutungsvolle Richtungsabhängigkeit der elektrolytischen Leitung bereits von Joffé sichergestellt worden ist [3]).

Wien, Universität, II. Phys. Inst., 27. Januar 1926.

---

[1]) Der Unterschied, den G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922, demgegenüber für die Leitfähigkeit von Einkristall und ungeordnetem Vielkristallaggregat fand, ist durch die verschiedenartige elektrolytische Wirksamkeit „äußerer“ und „innerer“ Oberflächen bedingt (deren Größenordnung beim Vielkristallaggregat miteinander vergleichbar werden kann), wie auch durch die Ungleichheit der Temperaturkoeffizienten beider Fälle näher belegt wird.

[2]) Siehe etwa Anm. 2, S. 290; auch bereits Phys. ZS. **26**, 707, 1925, S. 711, ferner Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 50 und 52, 1925.

[3]) A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

Über die Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase [1]).

Von **Koloman Széll** in Cluj-Kolozsvár-Klausenburg.

(Eingegangen am 1. Februar 1926.)

Es wird die Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase auf Grund der Planckschen Untersuchungen über die physikalische Struktur des Phasenraumes unter der Voraussetzung berechnet, daß die Phasenpunkte in den auf die Rotations koordinaten bezüglichen Phasenräumen der einzelnen Molekeln nur auf bestimmten Stellen liegen können. Die bei hoher Temperatur erhaltenen Gleichungen stimmen mit den von Sackur, Planck, Tetrode, Ehrenfest und Trkal gefundenen Resultaten überein.

Nach den gastheoretischen Untersuchungen ändern sich die Rotationsenergie, die Rotationskoordinaten der Gasmolekeln unabhängig von der Translationsenergie und den Translationskoordinaten. Der auf die Rotationskoordinaten bezügliche Teil der Entropie: die Rotationsentropie kann also von dem den Translationskoordinaten angehörigen Teile unabhängig berechnet werden.

Im folgenden wird die Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase auf Grund der Planckschen Untersuchungen über die physikalische Struktur des Phasenraumes berechnet. Es fragt sich, ob die Phasenpunkte den Phasenraum stetig erfüllen können oder nicht. Nach den verschiedenen Anwendungen der Quantentheorie ist es wahrscheinlich, daß nur bestimmte quantentheoretisch ausgezeichnete Zustände möglich sind.

In einer neueren Arbeit [2]) hat Planck die thermodynamischen Eigenschaften des einatomigen Gases aus der physikalischen Struktur des Phasenraumes des Gases unter der Voraussetzung abgeleitet, daß im Phasenraum nur ganz bestimmte Phasenbahnen vorkommen, die Translationsbewegung der Molekel wird also gequantelt. In meinen Untersuchungen nehme ich an, daß die Phasenpunkte in den auf die Rotationskoordinaten bezüglichen Phasenräumen der einzelnen Molekeln nur auf bestimmten Stellen liegen können. Weiter setze ich voraus: 1. Das betrachtete Gas ist ein ideales Gas. 2. In den Molekeln können wir von den Bewegungen der Atome und der Elektronen absehen, wir können

[1]) Aus einer der Kgl. Ung. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 26. Oktober 1925 vorgelegten Arbeit des Verfassers.

[2]) M. Planck, Berl. Ber. 1925, S. 49; vgl. Berl. Ber. 1916, S. 653.

also die Gasmolekeln als starre Körper behandeln. 3. Die von der endlichen Ausdehnung der Molekeln herrührende Volumenkorrektion ist vernachlässigbar.

I. Die Rotationsentropie der zweiatomigen Gase.

§ 1. Stellen wir uns das aus N gleichartigen Molekeln bestehende zweiatomige Gas vom Volumen V und der Temperatur T vor. Die thermodynamischen Eigenschaften des Gases können wir aus dem folgenden Ausdruck der freien Energie bestimmen[1]):

$$F = -kT \ln \sum e^{-\frac{U}{kT}} \tag{1}$$

bzw.

$$F = -kT \ln \sum P e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{1a}$$

wo U die Energie des Gases in irgend einem quantenmäßig möglichen Zustand bedeutet und die Summe über alle quantenmäßig möglichen Zustände zu erstrecken ist. Nach unserer Annahme treten nur diese quantenmäßig möglichen Zustände auf. Bei der Ableitung der Gleichung (1) haben die Elementargebiete, die Zellen, gleiche Volumina (h^{5N}) im $10N$ dimensionalen Phasenraum des Gases. Bei der Ableitung von (1a) sind die Zellen von verschiedener Größe, $h^{5N} P$, wo P das statistische Gewicht der betreffenden Zelle angibt. Setzt man statt der Energie U die quantenmäßig möglichen Energiewerte der Molekeln ein, so erhält man:

$$F = -kT \ln \left(\sum_n e^{-\frac{u_n}{kT}} . \sum_n e^{-\frac{u_n}{kT}} \ldots\right) = -kT \ln \left(\sum_n e^{-\frac{u_n}{kT}}\right)^N \tag{2}$$

bzw.

$$F = -kT \ln \left(\sum_n p_n e^{-\frac{u_n}{kT}} . \sum_n p_n e^{-\frac{u_n}{kT}} \ldots\right) = -kT \ln \left(\sum_n p_n e^{-\frac{u_n}{kT}}\right)^N, \tag{2a}$$

wo u_n in Phasenräumen der einzelnen Molekeln die quantenmäßig mögliche Energie der $n$ten Zelle, p_n das statistische Gewicht derselben Zelle bedeutet.

Die quantenmäßig mögliche Energie der Molekeln können wir auf folgende Weise berechnen: Der Phasenraum einer Molekel ist:

$$V_P = \iiint \ldots dx\, dy\, dz\, d\vartheta\, d\varphi\, dp_x\, dp_y\, dp_z\, dp_\vartheta\, dp_\varphi, \tag{3}$$

wo x, y, z die Translationskoordinaten der betreffenden Molekel, ϑ, φ die die positive Richtung der Symmetrieachse der Molekel bestimmenden Winkel, $p_x, p_y, p_z, p_\vartheta, p_\varphi$ die entsprechenden Impulskoordinaten be-

[1]) Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, 5. Aufl., Gleichung (433).

zeichnen, die Integration ist zwischen der Energie 0 und u_0 über alle möglichen Werte der Koordinaten zu erstrecken.

Zwei Phasenpunkte im Phasenraum des Gases, die sich nur dadurch unterscheiden, daß zwei Molekeln ihre Translations-, Rotations- und Geschwindigkeitskoordinaten vertauscht haben, bezeichnen den durch das nämliche Wertsystem der Koordinaten bestimmten Zustand des Gases. Folglich müssen wir bei jedem durch irgend ein System der Koordinaten bestimmten Zustand $N!$ verschiedene Phasenpunkte unterscheiden. Der Phasenraum zerfällt also in $N!$ kongruente Teile, und weil der Phasenraum des Gases dem Produkt der Phasenräume der einzelnen Molekeln gleich ist, besteht der Phasenraum jeder einzelnen Molekel (mit Berücksichtigung der Stirlingschen Formel) aus $\frac{N}{e}$ kongruenten Stücken. Infolgedessen erhalten wir (wenn das Gas N Molekeln enthält) wegen der Erhaltung der Eindeutigkeit für den Phasenraum einer Molekel:

$$V_p = \frac{e}{N}\iiint \ldots dx\, dy\, dz\, d\vartheta\, d\varphi\, dp_x\, dp_y\, dp_z\, dp_\vartheta\, dp_\varphi. \qquad (3\,\mathrm{a})$$

Der auf die Rotationskoordinaten bezügliche Phasenraum (und nur von diesem ist im folgenden die Rede) ist aus (3a):

$$V'_p = \iiiint d\vartheta\, d\varphi\, dp_\vartheta\, dp_\varphi,$$
$$V'_p = 8\,\pi^2 J u, \qquad (4)$$

wo J das Trägheitsmoment und u die größte Rotationsenergie der Molekel bedeutet. Daher ist die Anzahl der Zellen von der Größe h^2:

$$n = \frac{8\pi^2 J u}{h^2} \qquad (5)$$

und die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der Molekel beträgt:

$$u = \frac{h^2\,\mathrm{n}}{8\,\pi^2 J}, \quad n = 1, 2, 3 \ldots \qquad (6)$$

Wenn die Rotationsenergie u in (5) im Phasenraum der extreme Energiewert der äußersten Zelle ist, der zwischen zwei benachbarten Zellen liegt, so ist die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der $n$ten Zelle allgemein, ähnlich dem Verfahren[1]) von Planck:

$$u_n = \frac{h^2\,(n - n_0)}{8\,\pi^2 J}, \qquad (6\,\mathrm{a})$$

wo n_0 ein konstanter, positiver, echter Bruch ist. Es gäbe eine spezielle Voraussetzung, die äußerste Energie der Zellen als quantenmäßig mög-

[1]) M. Planck, Berl. Ber. 1925, S. 51.

liche Energie zu nehmen. Die freie Energie lautet also auf Grund von (2) und (6a):

$$F = -RT \ln \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma(n-n_0)}, \tag{7}$$

wobei

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 JkT} \tag{8}$$

bedeutet. Bei hoher Temperatur ($\sigma \ll 1$) ist

$$F = -RT \ln \int_1^{\infty} e^{-\sigma(n-n_0)} dn = -RT \ln \left\{ \int_0^{\infty} e^{-\sigma x} dx - \int_0^{1-n_0} e^{-\sigma x} dx \right\}, \tag{9}$$

$$F = -RT \ln \frac{8\pi^2 JkT}{h^2} \tag{9a}$$

und für die Rotationsentropie ergibt sich:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = R \ln \frac{8\pi^2 eJkT}{h^2}. \tag{10}$$

§ 2. Bei der allgemeineren Untersuchung des Phasenraumes nehmen wir an, daß die einzelnen Zellen verschiedene statistische Gewichte haben. Die Summe der den verschiedenen Zellen angehörigen Gewichte ist gleich der Anzahl der Zellen von der Größe h^2, daher ist mit Hilfe der Gleichung (5)

$$p_1 + p_2 + \cdots + p_n = \frac{8\pi^2 Ju}{h^2}. \tag{11}$$

Über die Werte der p können wir nichts Bestimmtes sagen. Nach den auf die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der zweiatomigen Gasmolekel bezüglichen Untersuchungen ist es wahrscheinlich, daß wir die bei einatomigen Gasen gemachte Voraussetzung von Planck[1]) hier auch aufrecht erhalten können. Nach dieser allgemeineren Annahme ist die Summe der den verschiedenen Zellen einer Molekel angehörenden Gewichte gleich der mit der Koordinatenzahl potenzierten Zellenzahl, d. h.

$$p_1 + p_2 + \cdots + p_n = n^2, \tag{12}$$

wo n jetzt die Anzahl der verschieden großen Zellen bedeutet. Die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der $n$ten Zelle ist also aus (11) und (12)

$$u_n = \frac{h^2 (n-n_0)^2}{8\pi^2 J}, \quad n = 1, 2, 3 \ldots; \tag{13}$$

[1]) M. Planck, Berl. Ber. 1925, S. 55.

wenn $n_0 = 1$ ist, stimmt diese Energie mit dem Planckschen Werte [1]) der Rotationsenergie der zweiatomigen Gasmolekel überein. Die freie Energie ist also auf Grund von (2a) und (13):

$$F = -RT \ln \sum_{n=1}^{\infty} [n^2 - (n-1)^2] e^{-\sigma(n-n_0)^2}. \tag{14}$$

Bei hoher Temperatur ($\sigma \ll 1$) beträgt sie

$$F = -RT \ln \int_1^{\infty} e^{-\sigma(n-n_0)^2} d n^2, \tag{15}$$

$$F = -RT \ln \left\{ 2 \int_0^{\infty} (x + n_0) e^{-\sigma x^2} dx - 2 \int_0^{1-n_0} (x + n_0) e^{-\sigma x^2} dx \right\}. \tag{15a}$$

Das zweite Integral ist verschwindend klein; wenn wir das erste Integral berechnen, das erste Glied herausheben, so ist der Logarithmus des zweiten Teiles vernachlässigbar, folglich erhält man mit Berücksichtigung von (8)

$$S = R \ln \frac{8 \pi^2 e J k T}{h^2}, \tag{16}$$

übereinstimmend mit der Gleichung (10). Dieser Ausdruck für die Rotationsentropie des zweiatomigen Gases stimmt mit den von Sackur [2]), Planck [3]), Tetrode [4]), Ehrenfest und Trkal [5]) auf ganz anderen Wegen ermittelten, bei hoher Temperatur gültigen Resultaten überein. Bei Tetrode gibt die Differenz der Entropien des zwei- und einatomigen Gases, die Differenz der Tetrodeschen Ausdrücke (17) und (16) die Rotationsentropie an. Ehrenfest und Trkal haben die chemische Konstante berechnet, hier ist vorher die Berechnung der Entropie des zwei- und einatomigen Gases bei der Vergleichung nötig.

II. Die Rotationsentropie der mehratomigen Gase.

§ 1. Betrachten wir das N gleichartige Molekeln enthaltende Gas von der Temperatur T. Der Phasenraum einer Molekel ist gegeben durch:

$$V'_p = \iint \ldots d\vartheta \, d\varphi \, d\psi \, d p_\vartheta \, d p_\varphi \, d p_\psi, \tag{17}$$

---

[1]) M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, 393, 1916.

[2]) O. Sackur, Ann. d. Phys. **40**, 90, 1913.

[3]) M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 419, 1915.

[4]) H. Tetrode, Proc. Amsterdam **17**, 1173 und 1175, 1915.

[5]) P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 624, 1921. Bei Ehrenfest und Trkal treten auch die für die Atome charakteristischen Konstanten und die Symmetriezahl der Molekel auf.

wo ϑ und φ bzw. ψ die die positive Richtung der dritten (L) bzw. der ersten (J) Hauptträgheitsachse bestimmenden Winkel, p_ϑ, p_φ, p_ψ die entsprechenden Impulskoordinaten bezeichnen. J, K, L seien die Hauptträgheitsmomente einer Molekel, die Rotationsenergie [1]) einer Molekel ist:

$$u = {}^1/_2\,(J a^2 + K b^2 + L c^2), \tag{18}$$

wo a, b, c die Komponenten der Drehungsgeschwindigkeit in bezug auf die Hauptträgheitsachsen sind und

$$\left.\begin{aligned} a = \sin\vartheta\cos\psi\,\dot\varphi - \sin\psi\,\dot\vartheta, \quad b &= -\sin\vartheta\sin\psi\,\dot\varphi - \cos\psi\,\dot\vartheta, \\ c &= \cos\vartheta\,\dot\varphi + \dot\psi. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Der Zusammenhang zwischen den Impulskoordinaten und a, b, c ist durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$\left.\begin{aligned} p_\vartheta &= -J a\sin\psi - K b\cos\psi \\ p_\varphi &= J a\sin\vartheta\cos\psi - K b\sin\vartheta\sin\psi + L c\cos\vartheta \\ p_\psi &= L c. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

In (17) statt p_ϑ, p_φ, p_ψ als Integrationsvariablen a, b, c eingesetzt, erhält man:

$$V_p' = \iint \ldots\, d\vartheta\, d\varphi\, d\psi\, J K L \sin\vartheta\, d a\, d b\, d c, \tag{17a}$$

und durch Integration über ϑ von 0 bis π, über φ und ψ von 0 bis 2π, über a, b, c von $u = 0$ bis $u = \frac{1}{2}(J a^2 + K b^2 + L c^2)$:

$$V_p' = \frac{32\,\pi^3}{3} \sqrt{J K L}\, \sqrt{(2\,u)^3}. \tag{17b}$$

Für die Anzahl der Zellen von der Größe h^3 erhalten wir also:

$$n = \frac{32\,\pi^3}{3\,h^3} \sqrt{J K L}\, \sqrt{(2\,u)^3}, \tag{21}$$

daraus ist die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der $n$ten Zelle:

$$u_n = \frac{1}{2}\left(\frac{3\,h^3}{32\,\pi^3\sqrt{J K L}}\right)^{2/3} (n - n_0)^{2/3}. \tag{22}$$

Die freie Energie ist auf Grund von (2) und (22):

$$F = -R T \ln \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma (n - n_0)^{2/3}}, \tag{23}$$

wo

$$\sigma = \frac{1}{2\,k T}\left(\frac{3\,h^3}{32\,\pi^3\sqrt{J K L}}\right)^{2/3} \tag{24}$$

[1]) Vgl. M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, 408, 1916.

ist. Bei hoher Temperatur ($\sigma \leqslant 1$) ist

$$F = -RT \ln \int_1^\infty e^{-\sigma (n-n_0)^{2/3}}\, dn, \tag{25}$$

$$F = -RT \ln \left\{3 \int_0^\infty x^2 e^{-\sigma x^2}\, dx - 3 \int_0^{\sqrt[3]{1-n_0}} x^2 e^{-\sigma x^2}\, dx\right\}, \tag{25a}$$

$$F = -RT \ln \frac{8\pi^2 \sqrt{JKL}\sqrt{(2\pi kT)^3}}{h^3}, \tag{25b}$$

daher ist die Rotationsentropie:

$$S = R \ln \frac{8\pi^2 \sqrt{e^3}\sqrt{JKL}\sqrt{(2\pi kT)^3}}{h^3}. \tag{26}$$

§ 2. Im Falle verschieden großer Zellen beträgt die Summe der Gewichte unter Berücksichtigung von (21):

$$p_1 + p_2 + \cdots + p_n = \frac{32\pi^3}{3h^3}\sqrt{JKL}\sqrt{(2u)^3}. \tag{27}$$

Nimmt man bezüglich der statistischen Gewichte die bei den zweiatomigen Gasen [Gl. (12)] gemachte Voraussetzung an, so ist

$$p_1 + p_2 + \cdots p_n = n^3, \tag{28}$$

mithin erhalten wir für die quantenmäßig mögliche Energie der $n$ten Zelle:

$$u_n = \frac{1}{2}\left(\frac{3h^3}{32\pi^3\sqrt{JKL}}\right)^{2/3}(n-n_0)^2. \tag{29}$$

Für die freie Energie folgt also aus (2a) und (29):

$$F = -RT \ln \sum_{n=1}^{\infty} [n^3 - (n-1)^3]\, e^{-\sigma (n-n_0)^2}. \tag{30}$$

Für hohe Temperaturen ($\sigma \leqslant 1$) ist:

$$F = -RT \ln \int_1^\infty e^{-\sigma (n-n_0)^2}\, dn^3, \tag{31}$$

$$F = -RT \ln \left\{3 \int_0^\infty (x+n_0)^2 e^{-\sigma x^2}\, dx - 3 \int_0^{1-n_0} (x+n_0)^2 e^{-\sigma x^2}\, dx\right\} \tag{31a}$$

und die Rotationsentropie:

$$S = R \ln \frac{8\pi^2 \sqrt{e^3}\sqrt{JKL}\sqrt{(2\pi kT)^3}}{h^3}, \tag{32}$$

übereinstimmend mit der Gleichung (26). Dieser Ausdruck der Rotationsentropie des mehratomigen Gases stimmt mit den von Tetrode[1]),

---

[1]) H. Tetrode, Proc. Amsterdam **17**, 1173 und 1181, 1915.

Ehrenfest und Trkal[1]) auf anderen Wegen ermittelten, bei hoher Temperatur gültigen Resultaten überein. In den Untersuchungen von Tetrode bestimmt die Differenz der Entropien des mehr- und einatomigen Gases die Differenz der Tetrodeschen Ausdrücke (34) und (16) die Rotationsentropie. Bei der Vergleichung mit den Resultaten von Ehrenfest und Trkal sind die beim zweiatomigen Gase erwähnten Umrechnungen nötig.

Der quantenmäßig mögliche Energiewert der mehratomigen Gasmolekel (22), (29) unterscheidet sich von den den quantenmäßig möglichen Zuständen des unsymmetrischen Kreisels angehörigen auf anderen Wegen erzielten Resultaten[2]). Dieser Unterschied ist durch unsere Definition erklärbar, laut der wir die Rotationskoordinaten bei der Bestimmung der quantenmäßig möglichen Energie als gleichberechtigt annehmen. In den Planckschen und Reicheschen Untersuchungen treten zwei Quantenzahlen auf und die explizite Darstellung der Rotationsenergie des Körpers mit den Quantenzahlen ist nur unter bestimmten Annahmen möglich.

[1]) P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 624, 1921,

[2]) M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, 407, 1916; Berl. Ber. 1918, S. 1166; P. S. Epstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 398, 1916; Phys. ZS. **20**, 289, 1919; F. Reiche, Phys. ZS. **19**, 394, 1918.

Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt.

Von **P. Debye** in Zürich.

(Eingegangen am 5. Februar 1926.)

Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß das bisherige negative Resultat bei Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt es wahrscheinlich macht, daß das molekulare Bild, welches Langevin zur Abteilung des Curieschen Gesetzes benutzt, durch ein anderes ersetzt werden sollte.

Man kann vermuten, daß es möglich sein sollte, Moleküle, welche ein elektrisches Moment besitzen und zugleich paramagnetisch sind, entweder durch ein elektrisches Feld zu richten und so ein magnetisches Moment zu erzeugen, oder auch durch ein magnetisches Feld zu richten und so ein elektrisches Moment zu erzeugen[1]).

Versuche in dieser Richtung sind einmal von A. Perrier und Mitarbeitern[2]) ausgeführt. Es wurde im Prinzip gesucht nach einer Magnetisierung in der Stromrichtung eines stromdurchflossenen Drahtes aus ferromagnetischem Material. Nach einer letzten Mitteilung werden die früher gefundenen positiven Resultate in genaueren Versuchen nicht bestätigt[3])

Derselbe Hauptgedanke liegt den Versuchen von G. Szivessy zugrunde, welcher nach einer elektrischen Erregung durch ein magnetisches Feld sucht[4]). Auch diese Versuche verliefen bekanntlich negativ. L. S. Ornstein erklärt in diesem Falle das negative Resultat durch den Hinweis darauf, daß eine kristallinische Flüssigkeit als ein Aggregat von kleinen Kristallen aufgefaßt werden muß[5]).

Diese Bemerkung von Ornstein veranlaßt mich, in aller Kürze darauf hinzuweisen, daß der Richteffekt auch dann nicht zu existieren scheint, wenn Erklärungsmöglichkeiten wie die Ornsteinsche nicht vorhanden sind. Zusammen mit Huber habe ich nämlich festgestellt, daß das paramagnetische NO-Gas, dessen Moleküle höchstwahrscheinlich elek-

[1]) Handb. d. Radiologie (Artikel P. Debye, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften) **6**, 703 ff., 1924.

[2]) Arch. sc. phys. et nat. (mit Staring) **5**, 333, 1923.

[3]) Vortrag in der Sitzung der Schw. Naturf. Ges. Luzern Okt. 1924, inzwischen ausführlich publiziert: Arch. sc. phys. et nat. (mit Borel) **7**, 289 u. 375, 1925.

[4]) ZS. f. Phys. **34**, 474, 1925.

[5]) Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.



trische Dipole sind, durch ein magnetisches Feld nicht elektrisch polarisiert wird[1]). Der Effekt war jedenfalls 500mal kleiner als der zu erwartende. Auch einige Versuche mit anderen Substanzen, die wir inzwischen anstellten, verliefen ebenfalls negativ.

Stellt es sich heraus, daß solche Versuche immer negativ verlaufen, so wird es wahrscheinlich, daß die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus nicht der molekularen Wirklichkeit entspricht und dasjenige, was beim Magnetisieren „eingestellt“ wird, etwas im Atominnern ist, vielleicht im Sinne des von P. Ehrenfest vorgeschlagenen Bildes[2]).

Zürich, den 2. Februar 1926.

---

[1]) Physica (Lorentz-Heft) **5**, 377, 1925.
[2]) Comm. phys. Labor. Leiden, Supplement Nr. 44b, S. 55.

Astronomische Beobachtungsergebnisse und die ballistische Theorie der Lichtausbreitung.

Von **Walter E. Bernheimer** in Wien.

(Eingegangen am 6. Februar 1926.)

An der Sonne und S Ant wird gezeigt, daß die Anwendung des ballistischen Prinzips auf die Bewegung eines leuchtenden Atoms im Gravitationsfelde der Sterne mit den Beobachtungen im Widerspruch steht. Sechs periodische Veränderliche geben Werte für Kb, die den theoretischen Grenzwert um ein Vielfaches übersteigen. Es wird gezeigt, daß große Kb auch bei Algolvariablen nicht vorkommen dürfen, und schließlich nachgewiesen, daß die Verläßlichkeit der zu großen Kb-Werten führenden astronomischen Daten, wie photometrische und Parallaxenmessungen, auch bei strenger Kritik nicht zu erschüttern ist. Damit erscheint die ballistische Theorie nicht mehr haltbar. Zum Schlusse wird gezeigt, daß die Entdeckung eines Begleiters von o Ceti mit dem ballistischen Prinzip nichts zu tun hat und daher auch nicht als eine Bestätigung desselben angesehen werden kann.

Das ballistische Prinzip der Lichtfortpflanzung von Ritz-La Rosa, eine physikalisch interessante Theorie, hat in der letzten Zeit vielfach Widerspruch erregt, der im wesentlichen darin gipfelt, daß die Konsequenzen des Prinzips für die Astronomie unannehmbar erscheinen. Demgegenüber finden wir dann in der jüngsten Literatur Erwiderungen La Rosas auf diese Einwände an De Sitter, Gramatzky, Nordmann und Le Morvan, Salet und Thirring.

Die vorliegenden Ausführungen wollen diese verschiedenen Einwände und die dazugehörigen Entgegnungen nicht nochmals darlegen, sondern befassen sich im wesentlichen mit der letzten, in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit La Rosas[1]), die als Erwiderung an Thirring bezeichnet ist. Einerseits deswegen, weil ich an der Bereitstellung des von La Rosa beanstandeten astronomischen Beobachtungsmaterials beteiligt war, und andererseits deswegen, weil die Kritik astronomischer Ergebnisse durch La Rosa eine derartige ist, daß sie eine klarstellende Antwort von astronomischer Seite erfordert.

Auf das rein physikalische Gebiet des Prinzips näher einzugehen, sei den Physikern überlassen, so wie es Sache der Astronomen ist, über astronomische Fragen Aufschluß zu geben. Wird dieser natürliche Vorgang eingehalten, so könnte es nicht, wie in der letzten Arbeit von La Rosa, vorkommen, daß ein Physiker es unternimmt, den astronomischen

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 698, 1925.



„Nichtfachmann über die Schwierigkeiten und Unsicherheiten gewisser astronomischer Messungen aufzuklären". Es sei mir nun gestattet, diese Aufklärung vom Standpunkt der Astronomie aus zu geben und damit das verschobene Bild wieder zurecht zu rücken.

Zum halbastronomischen Teil der letzten Arbeit von La Rosa nur so viel: Seine Bemerkungen über die Folgerungen aus ballistischem Prinzip und thermischem Atomzusammenstoß auf der Sonne erscheinen plausibel und werden auch von Thirring[1]) anerkannt. Hingegen wird die ballistische Theorie mit den astronomischen Beobachtungstatsachen unvereinbar, wenn wir sie, wie mich Thirring aufmerksam macht, auf die beschleunigte Bewegung eines leuchtenden Atoms im Gravitationsfeld eines Sternes anwenden. Es sei dies in Kürze an zwei Beispielen gezeigt: Nach La Rosa ist

$$dT = dt + \frac{\Delta \, . \, du}{c^2} \text{ [2])},$$

wobei dT die Differenz der Ankunftszeiten von Anfang und Ende eines kohärenten Wellenzuges, dt die Kohärenzzeit $= 10^{-8}$ sec, Δ die Entfernung des Sternes und du die Geschwindigkeitsänderung der Lichtquelle in seinem Gravitationsfelde darstellt.

Wir erhalten dann für die Sonne (Masse $= 1{,}5 \, . \, 10^{33}$ g, Radius $= 7 \, . \, 10^{10}$ cm, $\Delta = 5 \, . \, 10^2$ Lichtsekunden): $du = 2 \, . \, 10^{-4}$ und $\frac{\Delta \, . \, du}{c^2} = 10^{-11}$, mithin

$$dT = 10^{-8} \, (1 + 10^{-3}).$$

Das bedeutet, daß wir eine dementsprechende Rotverschiebung von 1 Prom. der Wellenlänge auf der Sonne beobachten müßten, also bei $\lambda = 4000$ eine solche von 4 Å. Nach diesem Ergebnis für die Sonne ist es klar, daß in weiterer Entfernung von der Erde, also bei allen Fixsternen, noch unmöglichere Zahlen herauskommen werden. Ich wähle als Beispiel den Hauptstern von S. Antliae, einem spektroskopischen Doppelstern, von dem wir bereits viele gut bestimmte absolute Daten kennen und der uns im folgenden noch einmal beschäftigen wird. Wir haben hier $M = 1{,}1 \, . \, 10^{33}$, $R = 9{,}2 \, . \, 10^{10}$ und $\Delta = 465$ Lichtjahre. Daraus folgt: $du = 9 \, . \, 10^{-5}$ und $\frac{\Delta \, . \, du}{c^2} = 4 \, . \, 10^{-5}$, mithin

$$dT = 10^{-8} + 4 \, . \, 10^{-5}.$$

[1]) Persönliche Mitteilung.

[2]) ZS. f. Phys. **81**, 134, 1925 (positives Zeichen, weil die Bewegung von der Erde weggerichtet ist).

Wegen des ungeklärten Charakters des Mechanismus der Lichtemission wollen wir im übrigen auf dieses Argument, das auf der Annahme endlicher Emissionszeit beruht, keinen besonderen Wert legen.

Ich will nun auf den rein astronomischen Teil der Arbeit von La Rosa eingehen. Thirring hat aus dem Material spektroskopischer Doppelsterne mit bekannter Parallaxe, das ich ihm zur Verfügung stellen konnte, die Daten von fünf Algolveränderlichen veröffentlicht und den zur Prüfung der ballistischen Theorie entscheidenden Wert Kb gerechnet. Nachstehend gebe ich noch einmal diese Daten, vermehrt um ein sechstes Beispiel, wobei ich bemerken will, daß die Zahl der ähnlichen Fälle noch bedeutend wachsen wird, wenn in Zukunft die Bestimmung von Parallaxen im selben beschleunigten Tempo vor sich gehen wird, wie es in der jüngsten Zeit der Fall gewesen ist.

Tabelle kurzperiodischer Doppelsterne.

	RZ Cass	WW Aur	S Ant	W UMa	u Herc	Boss 4622
Rektaszension 1900	$2^h 39^m,9$	$6^h 25^m,9$	$9^h 27^m,9$	$9^h 36^m,7$	$17^h 13^m,6$	$18^h 12^m 56^s$
Deklination	$+69^0 13'$	$+32^0 32'$	$-28^0 11'$	$+56^0 25'$	$+33^0 12'$	$+56^0 33'$
τ in Tagen	1,19525	2,5248	0,64833872	0,3336392	2,05102	2,0747
v in km/sec Hauptstern	69,30	115,6	81	134	99,5	105,9
v in km/sec Begleiter .	—	135,1	148	188	253	—
Bestimmungsart der Parallaxe . . .	indirekt	spektroskop.	spektroskop.	spektroskop. trig.-phot.	trig.-phot.	spektroskop.
Parallaxe	0,029′	0,012″	0,007″ [1]	0,010″	—0,023″	0,009″
Δ in Lichtjahren .	112,2	270	465	326	> 300	362
Kb Hauptstern . .	7,9	15	70	159	> 18	22,5
Kb Begleiter . .	—	17,5	128	224	> 45	—

Die von La Rosa angegebene Bedingung für Kb lautet:

$$0,02 < Kb < 5\ ^{2)}.$$

Es sei zunächst bemerkt, daß uns die obere Grenze dieser Ungleichung viel zu hoch gegriffen erscheint. Denn nach der Theorie von La Rosa erhält der Beobachter gleichzeitig Licht aus vier Kb-Punkten der Umlaufsbahn. Für $Kb = 5$ würde man also gleichzeitig Licht aus 20 Bewegungsphasen erhalten, die über die ganze Bahn nahezu gleichmäßig verteilt sind. Wie man in diesem Falle entweder spektroskopisch oder photometrisch überhaupt noch das Vorhandensein eines Umlaufes erkennen könnte, bleibt unverständlich. In der Tat gibt auch La Rosa in seinen

[1]) In ZS. f. Phys. **31**, 137, 1925, ist in der Tabelle an dieser Stelle ein Druckfehler. Daß es nicht 0,07″, sondern 0,007″ heißen muß, erkennt man auch dort an den Werten von Δ und Kb.

[2]) ZS. f. Phys. **34**, 701, 1925.



deutschen und französischen Publikationen keine Begründung für diese Wahl seiner Ungleichung an. Aber selbst der Grenzwert von $Kb = 5$ wird bei den von Thirring angeführten Beispielen noch wesentlich überschritten, indem Werte bis 159 für die Hauptsterne und bis 224 für die Begleiter errechnet werden. Auch das neue Beispiel Boss 4622 führt zu demselben Ergebnis. La Rosa bemerkt[1]) nun zu diesen Zahlen, sie seien größer als 1, „einige sogar größer als 10". Ich weiß nicht, ob man Werte wie 70, 128, 159 und 224 „etwas größer als 10" nennen kann.

Nun betont La Rosa in seiner Antwort an Salet[2]), daß für Verfinsterungsvariable, deren Existenz er nicht leugnen könne und wolle, der Wert von Kb gleichgültig sei. Ich möchte dazu feststellen, daß diese Bemerkung nur für kleine Kb richtig ist. Denn da, wie schon erwähnt, der Beobachter gleichzeitig Licht aus vier Kb-Punkten der Umlaufsbahn erhält, würde selbst für den kleinsten der von Thirring angeführten Werte ein Lichtwechsel, wie er bei Bedeckungsveränderlichen tatsächlich immer beobachtet wird, gar nicht auftreten können! Was dann eintreten würde, hat La Rosa in seiner ersten Arbeit[3]) in dieser Zeitschrift schon vorausgesehen, wo er bemerkt: „... und alles, was unser Beobachter verzeichnen können wird, werden kleine Schwankungen der Helligkeit sein ..., und im nächsten Absatz: „Man begreift somit leicht, daß recht bald, d. h. bei Werten von Kb, die nicht viel höher als 10 liegen, jede Schwankung in der Helligkeit unwahrnehmbar werden wird; der Stern wird unfähig werden, uns durch Veränderung der scheinbaren Größe seine periodische Bewegung, d. h. seine Eigenschaft als «Satellit» eines «Doppel»sternes oder eines komplexeren Systems zu offenbaren."

Ich betone daher ausdrücklichst, daß auch bei Algolveränderlichen, die einen Lichtwechsel großer Amplitude zeigen, das ballistische Prinzip ad absurdum geführt ist, sobald die Rechnung für Kb Werte größer als 10, nach obigen Darlegungen auch größer als 5, ergibt. Wieweit sie größer als 10 sind, ersieht man aus obiger Tabelle.

Diesen Schluß hat La Rosa offenbar auch selbst gezogen, sonst wäre es ja völlig überflüssig, daß er sowohl in der Antwort an Salet[4]), wie Thirring[5]) den Versuch unternimmt, die astronomischen Messungsergebnisse, die zu so riesigen Kb-Werten führen, zu erschüttern.

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 701, 1925.
[2]) C. R. **180**, 1738, 1925.
[3]) ZS. f. Phys. **21**, 342, 1924.
[4]) l. c.
[5]) l. c.

Ich komme damit zu La Rosas Kritik der Parallaxen, aus denen die hohen *Kb*-Werte erwachsen. La Rosa hat versucht, die in der Thirringschen Arbeit angeführten Parallaxenwerte nachzukontrollieren, konnte aber nur einen Wert für W UMa finden und rügt das Fehlen einer Quellenangabe. Ich bin gern bereit, nachstehend die Literatur anzugeben; im übrigen konnte wohl von vornherein angenommen werden, daß die zitierten Parallaxen unverändert den Originalarbeiten entnommen worden sind[1]).

Von den in den sechs Beispielen verwendeten Parallaxen ist nur die des Sternes RZ Cas auf direktem Wege aus den photometrischen und spektroskopischen Daten des Systems unter gewissen Annahmen gewonnen worden. Eine Fehlerabschätzung ist hier streng nur schwer durchzuführen. Ich will daher auf diesen Stern, der sowieso den kleinsten *Kb*-Wert besitzt, bei der Beweisführung verzichten. Die übrigen sind entweder photographisch-trigonometrisch, oder spektroskopisch nach der zuerst von Kohlschütter und Adams entwickelten Methode erhalten worden. Bei beiden einander gleichberechtigten Methoden lassen sich verläßliche Angaben über ihre wahrscheinlichen Fehler machen.

Als Beispiel der Unverläßlichkeit der Parallaxenmessungen führt La Rosa verschiedene Parallaxenwerte „des Sterns von Argelander-Oeltzen“[2]) an, indem er eine Tabelle aus der zitierten Yerkes-Publikation reproduziert; er vergißt nur dabei, deren letzte Kolonne mitzuveröffentlichen. Diese enthält nämlich die Angaben über die Methoden der Parallaxenbestimmung. Es ist natürlich bei Parallaxenmessungen, wie bei jeder physikalischen Messung nicht gleichgültig, ob man zur Ermittlung eines Wertes ein rohes oder ein verfeinertes Verfahren anwendet, und beim vervollkommneteren Verfahren, ob es aus älterer oder jüngster Zeit stammt. So sind Beobachtungen am Meridiankreis (im Beispiel: Flint) heute mit photographischen Bestimmungen nicht mehr konkurrenzfähig, und die Messungen von Schweizer-Socoloff, von denen übrigens, wie aus der Originaltabelle hervorgeht, der dritte Wert einfach das Mittel

[1]) RZ Cas von Graff im astronomischen Handbuch 1919, S. 91; WW Aur von Adams, Joy, Strömberg, Burwell in: The parallaxes of 1646 stars derived by the spectroscopic. method. Contr. from the Mt. Wilson Obs. Nr. 199. Astrophys. Journ. **53**, 13, 1921. — W UMa aus Yerkes Obs., Publ. **4**, Part I, 1917, und ein neuer unpublizierter Wert derselben Sternwarte nach Adams und Joy, Astrophys. Journ. **49**, 189, 1919, und eine spektroskopische Bestimmung, Quelle wie bei WW Aur — u Her aus Publ. of the Allegheny Obs. **4**, 130, 1919, und Boss 4622 aus Publ. of the Dominion Astrophys. Obs. Victoria **8**, Nr. 1.

[2]) Es gibt 39976 Argelander-Oeltzensterne, gemeint ist der Stern A.-Oe. 17415/16.



aus den zwei ersten darstellt, verdienen gegenwärtig nur historisches Interesse. Schnauder[1]) hat z. B. errechnet, daß einer Parallaxe der zweiten Serie von Flint nur $^1/_9$ Gewicht einer Allegheny- oder Mc Cormickparallaxe zukommt. Das Zitat von La Rosa ohne Angabe der Methode gibt also ein gänzlich mißdeutendes Bild. Historisch gesehen, hat es sich gezeigt, daß die Parallaxenwerte mit Verfeinerung der Beobachtungsmethoden immer kleiner geworden sind, was ganz natürlich ist. Es ist daher zu bedenken, daß die gefundenen riesigen Kb-Werte eher noch zu klein als zu groß sind.

Was nun die wahrscheinlichen Fehler einer modernen photographischen Parallaxe anbelangt, so ist zu sagen, daß die von den einzelnen Observatorien gemachten Angaben nicht maßgebend sind, da sie nur den inneren Fehler der Messungsreihe darstellen. Wie hoch sie trotzdem aber einzuschätzen sind, darüber hat uns Schnauder[1]) wertvolle Aufschlüsse gegeben. Er hat — bezüglich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit hingewiesen werden — die Parallaxen modernster Methode der verschiedenen Observatorien ineinandergehängt und aus den Differenzen der errechneten wahrscheinlichen Fehler den zufälligen Fehler einer beliebigen modernen Einzelparallaxe zu 0,011″ gefunden, der sich mit dem inneren wahrscheinlichen Fehler, wie er von den betreffenden Sternwarten angegeben wird, deckt. Ich halte dies für sehr wesentlich für die Beurteilung des Wertes einer modernen Parallaxenangabe.

Das von La Rosa gebrachte Zitat für W UMa:

$$0{,}008'' \pm 0{,}010'' \text{ (Yerkes)}$$

darf trotz des im Vergleiche zur Parallaxe selbst höheren wahrscheinlichen Fehlers nicht verworfen werden, nachdem der neue unpublizierte Wert derselben Sternwarte 0,012″ und die davon gänzlich unabhängige spektroskopische Bestimmung am Mt. Wilson 0,010″ ergeben hat.

Der Variable τ Cyg, den ich trotz $Kb = 5{,}9$ in der obenstehenden Tabelle nicht angeführt habe, weil weit schlagendere Beweissterne vorlagen, hat folgende Parallaxenwerte:

$0{,}042'' \pm 0{,}008''$ spektrosk. Mt. Wilson,

$0{,}042'' \pm 0{,}011''$ Mittel aus trig.-phot. von Allegheny, Mc Cormick, Sproul u. a.,

$0{,}043'' \pm 0{,}009''$ spektrosk. Victoria.

[1]) Astron. Nachr. **217**, 1, 1923.

Auch dies gibt ein ganz anderes Bild über die Zuverläßlichkeit der modernen trigonometrischen und der damit übereinstimmenden spektroskopischen Parallaxen. Was die spektroskopischen Parallaxen, die in den obigen sechs Beispielen vorwiegend auftreten, speziell anbelangt, so sei hervorgehoben, daß über deren wahrscheinliche Fehler voneinander unabhängige Untersuchungen sowohl am Mt. Wilson, als auch in Victoria angestellt wurden. Es ergab sich, sowohl für die kalifornischen, wie kanadischen Parallaxen, übereinstimmend ein wahrscheinlicher Fehler unter 20 Proz. Während für trigonometrische Parallaxen die zufälligen und systematischen Fehler vom Wert der Parallaxe unabhängig sind, sind sie bei den spektroskopischen Parallaxen proportional den Parallaxen selbst. Die vorzüglichen trigonometrischen Parallaxen der Mc Cormick-Sternwarte ($2^1/_2$faches Gewicht von Yerkes) sind von Boss, Van Maanen, Mitchell, Adams, Joy und Strömberg[1]) auf systematische Fehler untersucht worden. Er ergab sich zu 0,001″. Ein Vergleich von 194 für Mc Cormick und Mt. Wilson[2]) gemeinsamen Sternen ergibt, daß die spektroskopischen Parallaxen im Durchschnitt kleiner sind, und zwar um nicht mehr als 0,0006″. Ich glaube, das genügt zu ihrer Wertung.

Zum Abschluß der Parallaxenfrage noch eine kleine Rechnung: Wir wählen aus den Werten für W UMa die größte Parallaxe, lassen zu ihrer weiteren Vergrößerung den vollen wahrscheinlichen Fehler einer Einzelparallaxe im positiven Sinne eingehen, und sehen, was sich dann für ein Wert Kb ergibt. Wir setzen also $\pi = 0{,}012'' + 0{,}011'' = 0{,}023''$, haben also den Stern „so nahe gerückt, als nur möglich“, noch näher, als mit La Rosas zitiertem Werte herauskäme. Ich finde dann

$$Kb = 70{,}7,$$

gegenüber 5 als theoretische Forderung.

Selbst unter der Annahme unwahrscheinlich ungünstiger Beobachtungen beweist schon W UMa allein die Unannehmbarkeit der ballistischen Theorie.

La Rosa bezweifelt aber nicht nur die Zuverlässigkeit der Parallaxenmessungen, sondern hält auch die zweite Grundlage für die Ermittlung von Kb, nämlich die photometrische Bestimmung der Periode der Variablen für unsicher. Er begründet dies damit, daß für S Ant und

---

[1]) Vgl. Strömberg, Contr. from the Mt. Wilson Obs. Nr. 220. Astrophys. Journ. 55, 11, 1922.

[2]) Vgl. Mitchell, Pop. Astr. 29, 23, 1921.

W UMa das Werk von Müller und Hartwig abweichende Periodenwerte von den Daten des Kataloges der Lick sternwarte aufweist. Ein flüchtiger Vergleich der Zahlen in beiden Katalogen läßt auch den Nichtastronomen sofort erkennen, daß der Unterschied nicht durch eine Messungsungenauigkeit bedingt sein kann, sondern bei beiden Sternen prinzipieller Natur ist. In beiden Fällen ist die neue Periode gerade das Doppelte der alten. Beide Systeme haben folgende Eigentümlichkeit: Bei kleiner oder verschwindender Exzentrizität bewegen sich zwei ellipsoidische Körper nahe gleicher Größe und Oberflächenintensität um ihren gemeinsamen Schwerpunkt. Die erste und die zweite Verfinsterung geben gleiche Minima. Nachdem dies festgestellt war, folgte daraus, daß die ursprünglich beobachtete Periode nur die Hälfte des ganzen Umlaufs darstellt und daher doppelt zu nehmen ist. Bezüglich weiterer Einzelheiten verweise ich auf die Arbeiten von Joy und Adams[1]) und Joy[2]). Die zwei Sterne sind gerade das Gegenteil eines Beispiels für die Unsicherheit der Beobachtungen, die Perioden sind hier, wie man aus unserer kleinen Tabelle sehen kann, mit einer außerordentlichen Genauigkeit ermittelt. Ich möchte die beiden Systeme geradezu als Musterbeispiel für die Leistungen der modernen Astronomie bezeichnen, die aus wenigen photometrischen und spektroskopischen Daten das Wesen eines der Beobachtung unzugänglichen Bewegungszustandes bis in alle Einzelheiten zu enthüllen vermag.

Ich glaube mit den vorstehenden Darlegungen eingehend genug gezeigt zu haben, daß es nicht gelingen kann, einer neuen Theorie zu Liebe die Verläßlichkeit astronomischer Messungen, wie Photometrie und Parallaxenbestimmung, zu erschüttern. Da nun einmal so hohe Kb-Werte auftreten, bleibt wohl nichts anderes übrig, als auf die Theorie zu verzichten.

Abgesehen davon führt die ballistische Theorie zu einem Axiom, das schon an und für sich dem Astronomen undenkbar ist. Es sei mir gestattet, dieses mit La Rosas[3]) eigenen Worten wiederzugeben: „En effet, ma théorie suppose en premier lieu que toutes les variables doivent être des étoiles doubles (ou plus généralement multiples).“ Ich weiß nicht, ob La Rosa da an die Theorie von Jeans[4]) denkt, wonach Cepheiden und langperiodische Veränderliche, Sterne im Spaltungszustand wären, aber selbst dann könnte die ballistische Theorie den Charakter dieses Lichtwechsels nicht erklären. La Rosa hält aber tatsächlich den

[1]) Contr. from the Mt. Wilson Obs. Nr. 164. Astrophys. Journ. **49**, 189, 1919.
[2]) Pop. Astr. **29**, 629, 1921.
[3]) C. R. **180**, 912, 1925. La Rosa, Relation entre couleur et amplitude des étoiles variables et theorie balistique.
[4]) Monthly Notices **85**, 797, 1925.

Lichtwechsel langperiodischer Variabler als durch den Bewegungsvorgang in einem reellen spektroskopischen Doppelsternsystem hervorgerufen, wie aus der Fußnote zu obigem Zitat deutlich hervorgeht: „Cette hypothèse, dans le cas des variables dont il s'agit ici (Algolveränderliche) est une donnée des observations. Pour les variables à longue période, elle a reçu, tout récemment, une très belle confirmation par la découverte d'un compagnon de Mira Ceti faite à l'Observatoire de Mount Wilson."

Hier ist La Rosa das Opfer eines wesentlichen Mißverständnisses. Der Fall des Mirabegleiters ist anders geartet, wie ich im folgenden noch kurz auseinandersetzen möchte, bezüglich weiterer Einzelheiten verweise ich auf drei Arbeiten von Adams und Joy[1]), Aitken[2]) und Joy[3]). Während des Lichtminimums der Mira fand man im Spektrogramm H-Linien gegeneinander verschoben, aber nicht im Sinne des Dopplereffektes, sondern einer longitudinalen Asymmetrie im Betrage von 0,020 mm in der Längsrichtung nach oben, so daß Joy an Aitken schreibt, die Mira müsse einen Schweif oder Begleiter haben, dessen Linien sich im Spektrogramm mit abbilden. Aitken fand dann wirklich 0,90″ entfernt, im Positionswinkel von 130 Graden einen Stern, der nur $^3/_4$ Größenklassen schwächer war als die Mira im Minimum. Also ein visueller Begleiter, dessen Bewegung zur Erklärung des Lichtwechsels der Mira überhaupt nicht herangezogen werden kann. Daher hat auch die Theorie der Variablen im allgemeinen und die ballistische Theorie im speziellen damit nichts zu tun. Man muß doch bedenken, daß der Lichtwechsel der Mira sich zwischen den beträchtlichen Grenzen 1,7 und $9,6^m$ abspielt. Wie schon Aitken hervorhebt, ist die Helligkeit des Begleiters im Maximum überhaupt wirkungslos, und ihr Eingreifen im Minimum hat nur zur Folge, daß die wahre Amplitude der Helligkeitsschwankung der Mira selbst noch um eine halbe Größenklasse größer ist!

Ich bedaure daher, feststellen zu müssen, daß die Entdeckung des Mirabegleiters alles eher, als eine Bestätigung des ballistischen Prinzips ist. Es wäre ja auch unbegreiflich, wie eine Theorie, deren Unmöglichkeit unter anderem durch die Existenz der Lichtschwankungen jener eingangs besprochenen sechs Veränderlichen dargetan wurde, durch irgend eine astronomische Entdeckung bestätigt werden könnte.

Wien, Universitäts-Sternwarte, Januar 1926.

---

[1]) Publ. of the Astr. Soc. of the Pacific **33**, 107, 1921.
[2]) Ebenda **35**, 323, 1923.
[3]) Ebenda **36**, 290 und 296, 1924.

Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden.

Von **W. Schottky** in Rostock.

Notiz zu der Arbeit von G. Michel und H. J. Spanner[1]).

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 10. Februar 1926.)

Es wird in bild- und formelmäßiger Darstellung erörtert, weshalb die Elektronen-Abkühlungswärme eines reinen Stoffes beim Auftragen von Fremdschichten in erster Näherung ebenso variiren muß wie die Elektronen-Austrittsarbeit. An der Anode tritt ein kompensatorischer Wärmeeffekt auf.

Da die Verfasser zur Erklärung der von ihnen gefundenen praktischen Koinzidenz von Abkühlungswärme und (aus Sättigungsströmen berechneter) Austrittsarbeit an oxydbedeckten Platinkathoden meine Theorie des Elektronenaustritts bei starken Feldern heranzuziehen suchen[2]) und auf Schwierigkeiten hinweisen, die diesem Erklärungsversuch begegnen, darf ich vielleicht — wenn es nicht inzwischen von anderer Seite geschehen ist — meine Meinung zu diesem Ergebnis äußern, das ja ein weit zurückreichendes Versuchsprogramm von Herrn Wehnelt und seinen Mitarbeitern in erfreulicher Weise zum Abschluß bringt.

Nach meiner Ansicht hat das Ergebnis mit dem erzwungenen Austritt von Elektronen in der Tat nichts zu tun, sondern steht in voller Übereinstimmung mit dem, was man normalerweise zu erwarten hat. Wenn die Verfasser vermuten, daß sie bei einem oxydbedeckten Pt-Draht als Abkühlungseffekt die gesamte Verdampfungswärme der Elektronen aus dem Pt, also mit und ohne Oxydhaut den gleichen Betrag, messen müßten, so denken sie nicht daran, daß bei dem Abkühlungseffekt außer dem durch innere Ablösungskräfte chemischer Art bedingten Effekt (der von dem Auflegen einer Oberflächenschicht unabhängig ist), auch ein elektrisch bedingter Anteil mitspricht, der bei der Bedeckung des Pt mit Oxyd gerade dieselbe Änderung erfährt, wie die Austrittsarbeit. Man bekommt von diesen Verhältnissen das anschaulichste Bild, wenn man sich, statt des Oxydbelages, einen einfachen für Ladungen durchlässigen unendlich dünnen Kondensator mit einigen Volt Spannungsabfall auf die Pt-Oberfläche aufgeklebt denkt. Dieser Kondensator wird, wenn ich mich des von den Verfassern zu Rate gezogenen Bildes des „Elektronennapfes“ bedienen darf, die Ansatzstelle des Napfrandes gegenüber dem Boden des Napfes um den Niveaubetrag, der dem Potentialgefälle des

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 395, 1926.
[2]) Ebenda **14**, 63, 1923.

Kondensators entspricht, heraufsetzen oder herabdrücken. In der Figur ist das schematisch[1]) dargestellt; es ist angenommen, daß zwischen dem Innern der beiden Elektrodenmetalle A und B eine gegebene, die Elektronen von A nach B ziehende Potentialdifferenz aufrecht erhalten wird, und es ist der ganze Verlauf des aus Fern- und Nahwirkungen zusammengesetzten Strukturkraft- und elektrostatischen Potentials zwischen den Elektroden durch das Vakuum hindurch aufgezeichnet. Die ausgezogene Kurve stellt den Fall dar, wo eine reine Pt-Oberfläche vorhanden ist, die gestrichelte Kurve den Fall des zusätzlichen Kondensators, welcher die Austrittsarbeit, also den Niveauunterschied zwischen dem „Boden" nud dem „Rand" des Napfes in diesem Falle erniedrigen soll.

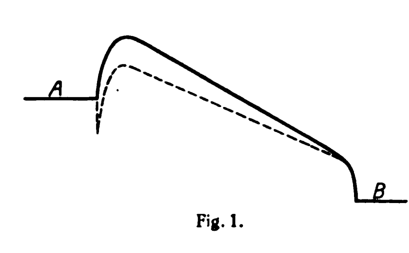


Fig. 1.

Man sieht, daß in beiden Fällen der Niveauunterschied zwischen den Kulminationspunkten der beiden Kurven und der äußeren oder inneren Grenze des Randes von B, und damit die Voltadifferenz zwischen A und B sowohl wie die an B beim Elektronenübergang entwickelte Wärme um den Betrag des zusätzlichen Potentialsprungs an A vermindert ist. (Die Autoren würden diesen Effekt nachprüfen können, wenn sie bei gegebenen angelegten Potentialen den Unterschied der Erwärmung der Anode mit und ohne Oxydbedeckung der Kathode untersuchten.) Für die Abkühlungswärme an A ergibt sich mit derselben Genauigkeit, wie man sie bei diesem Bilde sonst erwarten darf, eine Erniedrigung, die dem verminderten Niveauunterschied zwischen „Napfrand" und „Napfboden" entspricht, und die gleich der Verminderung der Erwärmung an B ist. Man kann sich diesen Einfluß des Zusatzkondensators am besten als (positive oder negative) Abkühlungswärme beim Durchlaufen des zusätzlichen Potentialgefälles vorstellen, ebenso wie die im Schwerefeld steigende oder sinkende Luft eine Erwärmung oder eine Abkühlung erfährt.

Im Falle des Oxydauftrages braucht man sich nur an Stelle des unendlich dünnen Kondensators eine Schicht auf den Pt-Draht aufgetragen zu denken, welche auf irgend eine Weise dieselbe Verminderung des Niveauunterschieds zwischen Napfboden und Napfrand bei A hervorruft wie unser Kondensator. Man hat dann eine Übersicht über alle zu er-

[1]) Tiefes Niveau = positives, hohes = negatives Potential. Elektronenbeschleunigung beim „Fallen".

wartenden Erscheinungen; soweit geprüft, im Einklang mit den Versuchen der Verfasser.

Nun, die hier benutzten Bilder können natürlich nur der gröbsten Veranschaulichung dienen[1]). Der genaue Zusammenhang zwischen Sättigungsstrom (genauer: Dampfkonzentration) und Verdampfungswärme der Elektronen ist aber schon seit längerer Zeit mit Rücksicht auf den Einfluß des elektrischen Potentialgliedes behandelt und mit jeder wünschenswerten Deutlichkeit klargestellt worden[2]). Hiernach setzt sich die beim Austritt von Elektronen aus einem Metall zu leistende Arbeit aus zwei Teilen zusammen: einer inneren Arbeit μ gegen die strukturellen oder chemischen Kräfte (natürliches oder nach Gibbs „intrinsic“ thermodynamisches Potential der Elektronen im Metall) und einer zusätzlichen Arbeit $F(\varphi - \Phi)$ gegen die Unterschiede der elektrostatischen Potentialmittelwerte innerhalb (Φ) und außerhalb (φ) des betreffenden Körpers (F elektrochemisches Äquivalent pro Mol). Dazu kommt endlich noch die Arbeit μ_d (inneres thermodynamisches Potential des Dampfes) mit umgekehrtem Vorzeichen, also ist im ganzen die beim Austritt aufzuwendende Arbeit pro Mol Elektronen:

$$K = \mu_d - \mu - F(\varphi - \Phi). \tag{1}$$

(Diese Arbeit ist im Gleichgewicht $= 0$; hieraus werden der Elektronendampfdruck und die Sättigungsströme bestimmt.)

Den molaren Wärmeeffekt L im Gleichgewicht beim Übergang erhält man, indem man bei konstanten Arbeitskoordinaten, also konstanten Teilchenzahlen, unveränderter Ladungsverteilung ($\varphi - \Phi$ konstant) und konstantem Drucke oder Volumen (das macht praktisch keinen Unterschied) den Ausdruck $-T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{K}{T}\right)$ bildet. Also:

$$L = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_d}{T}\right) + T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu + F(\varphi - \Phi)}{T}. \tag{2}$$

---

[1]) Die folgende Betrachtung zeigt, daß diese Kurven, abgesehen von den Randzonen, wo die betreffenden Ausdrücke ihren Sinn verlieren, überall den Ausdruck $-(\mu + F\varphi)$ darstellen, wobei μ, das (innere) thermodynamische Potential der Elektronen, innerhalb A und B konstant ist und an den Grenzen von A und B einen gewissen Sprung erleidet, der gleich der „natürlichen Austrittsarbeit“ zu setzen ist. φ ist der Unterschied des mittleren elektrostatischen Potentials an der betreffenden Stelle gegen ein irgendwie gewähltes Nullpotential, F das molare elektrochemische Äquivalent.

[2]) Für die hierher gehörigen Gedankengänge und Literaturangaben kann ich auf eine kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene zusammenfassende Darstellung verweisen (W. Schottky, Über das Verdampfen von Elektronen, ZS. f. Phys. **34**, 645—675, 1925).



Von diesen beiden Gliedern reduziert sich das erste, falls die verdampfenden Elektronen, wie bei dergleichen Betrachtungen üblich, als ideales Gas angesehen werden, auf $^3/_2\,RT$; das zweite enthält neben dem Arbeitsanteil $\mu + F(\varphi - \Phi)$ des Glühkörpers nur noch ein Glied $T\frac{\partial \mu}{\partial T}$, von dem wir nichts näheres wissen, das aber jedenfalls gegen μ zu vernachlässigen ist. Da für das Glied $^3/_2\,RT$ das gleiche gilt, haben wir also:

$$L \sim \mu + F(\varphi - \Phi). \tag{3}$$

Hieraus geht mit voller Deutlichkeit hervor, daß bei Effekten, wo außer dem Elektronenaustritt keine chemischen Umsetzungen in Frage kommen, wo also μ durch Zwischenschaltung anderer Schichten nicht geändert wird, der Wärmeaufwand, um die Elektronen quasireversibel an einen Ort des Außenraums mit dem Potential φ zu bringen, in demselben Grade variiert wie dieses Potential selbst. Wird also auf Pt Oxyd aufgetragen, welches eine derartige Änderung des Potentialunterschieds $\varphi - \Phi$ (ohne Änderung des Platin-μ) zur Folge hat, so muß sich die Abkühlungswärme, in Volt gemessen, um denselben Betrag ändern, um den sich diese Potentialdifferenz und damit die gesamte Austrittsarbeit ändert.

Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf[1]).

Von **Reinhold Mannkopff** in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1926.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der die Auslöschung der Na-Resonanzfluoreszenz durch fremde Gase nach der Methode der sekundären Resonanz untersucht wurde. Die so erhaltenen Kurven werden diskutiert, und es wird gezeigt, daß sich aus ihnen die Ausbeute an Stößen zweiter Art entnehmen läßt. Zum Schluß werden einige mögliche Fehlerquellen besprochen.

Die Gasfluoreszenz wird nach Versuchen von Wood und Mitarbeitern[2])[3])[4]) durch Zusatz von Fremdgasen ausgelöscht. Diese Erscheinung, die in der klassischen Theorie durch Stoßdämpfung (Lorentz) erklärt wird, ist zuerst von Stern und Volmer[5]) im Sinne der Quantentheorie durch die Annahme gedeutet worden, daß bei den angeregten Atomen oder Molekülen, die vor Ausstrahlung der Anregungsenergie Zusammenstöße erleiden, ein Umsatz der Quantenenergie in die Freiheitsgrade der Wärmebewegung erfolgen kann. Sie haben auch für den Spezialfall der Jodfluoreszenz aus der Auslöschung derselben durch Zusammenstöße eine obere Grenze für die Lebensdauer des betreffenden Anregungszustandes berechnet. Nach einer Theorie von Klein und Rosseland[6]) und den sich daran anschließenden Experimenten [siehe z. B. eine Zusammenstellung von J. Franck[7])] nennt man die Überführung von Quantenenergie in die Energie der thermischen Bewegung der Stoßpartner Stöße zweiter Art, und es hat sich gezeigt, daß dieser Vorgang unter Wahrung der Erhaltungssätze abläuft. Das Verhältnis der auslöschenden Zusammenstöße zu ihrer Gesamtzahl, die Ausbeute an Stößen zweiter Art, läßt sich bei gegebener

---

1) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

2) Wood, Phys. ZS. **12**, 1204, 1910; **13**, 353, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 72, 1911.

3) Franck und Wood, Verh. d. D. Phys. Gesch. **13**, 78, 84, 1911.

4) Dunoyer, Journ. de phys. et le Radium (6) **4**, 182 S, 1923, Nr. 2.

5) Stern und Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

6) Klein und Rosseland, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.

7) J. Franck, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 2. Bd., S. 106. Berlin 1923.

Temperatur gaskinetisch aus der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen und der Lebensdauer des Anregungszustandes bestimmen. Die Ausbeute wird für verschiedene Zusatzgase nicht dieselbe sein, wie das neuerdings quantitativ von Stuart[1]) für die Resonanzfluoreszenz des Quecksilberdampfes gezeigt ist. Zur Messung eignet sich gut die Resonanzfluoreszenz des Natriums, bei dem zwischen Anregungszustand und Grundzustand kein weiterer Quantenzustand existiert, so daß die Quantenenergie entweder ausgestrahlt oder in Wärmeenergie verwandelt werden muß, wenn die Anregungsspannung des Zusatzgases größer ist, als die, die in den angeregten Na-Atomen zur Verfügung steht.

Schon die bisherigen mehr qualitativen Versuche von Franck und Wood[2]), Dunoyer und Wood[3]) und Cario[4]) lassen die unterschiedliche Wirkung verschiedener Gase hervortreten. Für eine genauere Ausbeutebestimmung sind sie weniger geeignet, da störende Effekte nicht ganz ausgeschaltet waren. So erhielten Dunoyer und Wood sogar einen starken Anstieg der Natriumfluoreszenz bei 330 mm Helium-Neon-Zusatz, weil zur Anregung eine breite oder gar selbstumgekehrte Linie verwandt wurde. In diesem Falle kann bei Gaszusatz die Auslöschung durch Stöße dadurch mehr als ausgeglichen werden, daß die druckverbreiterte Absorptionslinie aus der Primärstrahlung viel mehr Energie entnimmt, als die nichtverbreiterte. Man wird daher, wie es auch bei Stuart[5]) bei Untersuchung der Quecksilberfluoreszenz geschehen ist, zur Anregung der Fluoreszenz die Strahlung einer Resonanzlampe verwenden, da sie ohne Selbstumkehr ist und ihre Halbwertsbreite nur durch den Dopplereffekt bestimmt wird. So gelangt man zur Methode der sekundären Fluoreszenz.

Die zur Messung der Auslöschung der *D*-Linien-Resonanz dienende Apparatur mußte erstens die sekundäre Fluoreszenz in hinreichender Stärke liefern, was zu möglichster Annäherung des primären und sekundären Gefäßes zwang, zweitens möglichst jedes Streulicht der anregenden Lichtquelle vermeiden. Nach einer Zahl von Vorversuchen führte folgende Anordnung zum Ziele (Fig. 1). Ein zylindrischer Ofen von 12 cm lichter Weite war durch eine Wand, die in der Mitte ein kreisrundes Loch von 3 cm Durchmesser besaß, in zwei gleich große Kammern geteilt. In dem

---

[1]) Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.
[2]) Franck und Wood, l. c.
[3]) Dunoyer, l. c.
[4]) Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.
[5]) Stuart, l. c.

Loche berührten sich die beiden Resonanzgefäße aus 3 cm starkem Glasrohr mit ihren abgeflachten Böden. Auf das primäre Resonanzgefäß R_1 fiel die anregende Strahlung durch das Fenster F und eine Kondensorlinse von 5 cm Brennweite; ihr Lichtkegel durchsetzte das Resonanzgefäß in einem Abstand von nur 5 mm vom Boden des Gefäßes. Bei dieser Anordnung betrug die Helligkeit des zerstreuten Lichtes im sekundären Gefäß weniger als 5 Proz. der ungestörten sekundären Fluoreszenz. Zur Anregung diente nach Versuchen mit anderen Lichtquellen das Licht

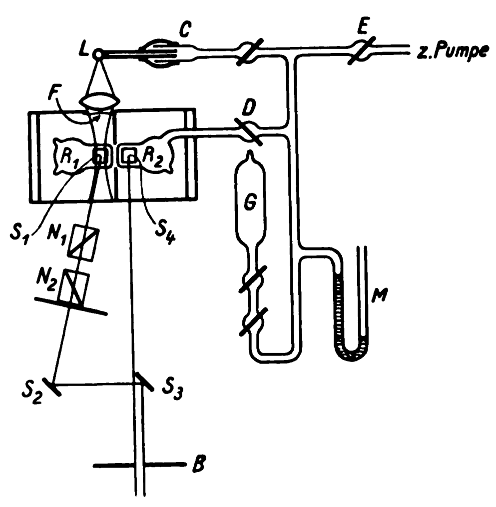


Fig. 1.

eines Entladungsrohres aus Quarz L mit Natrium und Edelgasfüllung, wie es Ladenburg[1]) beschrieben hat. Es war durch eine gekühlte Siegellackkittung C an die Pumpe angeschlossen und konnte aus der Gasflasche G mit frischem Edelgas versehen werden. Das sekundäre Gefäß R_2 stand durch die Hähne D und E mit der Pumpe in Verbindung und wurde aus der Gasflasche G durch eine Schleuse mit dem störenden Gase gefüllt, dessen Druck an dem Vakuumschenkel des offenen Manometers M, wenn nötig mit Lupe, abgelesen wurde. Die Resonanzgefäße selbst wurden in der üblichen Weise [siehe z. B. Dunoyer[2])] mit Chromsäure gereinigt und mit einem elektrischen Ofen 15 Min. bei 400° C ausgeheizt. Sie enthielten eine kleine Menge hineindestillierten Natriums. Als Vergleichshelligkeit zum Photometrieren der sekundären Resonanz wurde die

[1]) Ladenburg, ZS. f. Phys. 28, 53, 1924.
[2]) Dunoyer, Le Radium 9, 177, 1912.

primäre Resonanz gewählt, um deren unvermeidliche und beträchtliche Schwankungen auszuschalten. Ihr Licht wurde vermittelst der Spiegel bei S_1, S_2, S_3 durch die Nicols N_1, N_2 und durch die Blende B geworfen, hinter der es neben einem kleinen am Spiegel S_4 reflektierten Ausschnitt des sekundären Fluoreszenzkegels im Gesichtsfeld erschien. Bei der Versuchstemperatur von 200° C erfolgte der Intensitätsabfall innerhalb des sekundären Fluoreszenzkegels so langsam, daß an allen Stellen eines Quadrats von etwa 4 mm Seitenlänge die Flächenhelligkeit annähernd gleich war. Zur Messung wurde durch Drehen des Nicols N_2 gleiche Helligkeit

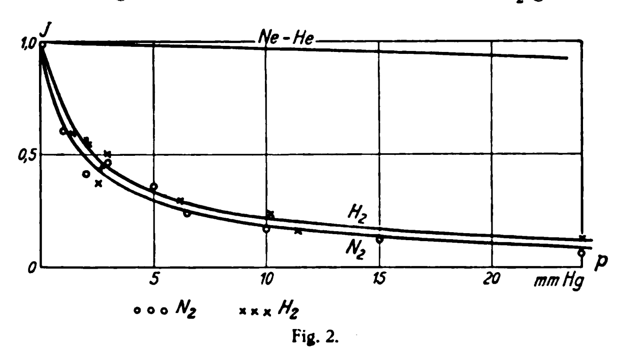


Fig. 2.

beider Gesichtsfeldhälften hergestellt. Bekanntlich gilt für die Intensität J des von zwei Nicols durchgelassenen Lichtes

$$J = \frac{\cos^2 \alpha}{\cos^2 \alpha_0},$$

wenn $\alpha = 0$ für parallele Nicols und die Intensität für $\alpha = \alpha_0$ gleich 1 gesetzt wird. α_0 war der der Fluoreszenz ohne Gaszusatz entsprechende Wert.

Die Anordnung, die zum Photometrieren diente, schloß sich somit im Prinzip an die von Wood für die Photometrierung der Jodfluoreszenz benutzte an.

Mit der beschriebenen Anordnung wurde die Auslöschung der Natriumresonanz durch Zusatz von Ne-He-Gemisch, Wasserstoff und Stickstoff, gemessen. Wasserstoff wurde aus elektrolytisch beladenem Palladium, Stickstoff durch Erhitzen von Natriumacid im Vakuum gewonnen. Neon-Helium wurde spektralrein in Glasflaschen bezogen und ohne weitere Reinigung verwandt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt, wobei die Intensität J als Funktion des Druckes p des Zusatzgases aufgetragen ist.

Da die Einzelmessungen häufig um mehrere Grade voneinander abwichen, wurde für jeden Gasdruck α als Mittelwert von 4 bis 12 Ablesungen bestimmt.

Eine Fehlerquelle war dadurch gegeben, daß die Vergleichshelligkeit nicht ganz frei von zerstreutem Lichte der Ladenburglampe zu halten war. Dieser wesentlich konstante Anteil bedingte, daß bei den übrigens stetig verlaufenden Schwankungen der primären Resonanz Vergleichshelligkeit und sekundäre Resonanz sich nicht mehr proportional änderten. Um diesen Einfluß auszuschalten, wurde stets nach 1 bis 3 Messungen

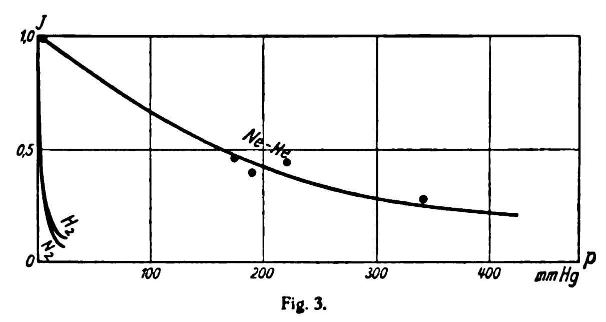


Fig. 3.

auf den Druck 0 zurückgegangen und der Anfangspunkt der Kurve erneut bestimmt. Bei der Berechnung der Intensitätswerte wurde J auf den jeweils nächstliegenden Anfangspunkt bezogen. Eine weitere Störung, die von der Druckverbreiterung der Absorptionslinie herrührt und deren Einfluß durch besondere Versuche ermittelt wurde, soll am Schluß besprochen werden.

Die Kurven lassen die verschiedene Wirkung der Zusatzgase erkennen. Am stärksten löscht Stickstoff aus, es folgen Wasserstoff und in weitem Abstand Neon-Helium. Beim Vergleich mit den Resultaten, die Stuart[1]) bei der Auslöschung der Hg-Resonanz erhalten hat, fällt zunächst auf, daß Stickstoff in seiner Wirkung dort den Edelgasen nahe stand, während er die D-Linien-Resonanz am stärksten auslöscht.

Man kann aus den Kurven berechnen, wie viele von den Zusammenstößen, die ein angeregtes Molekül mit Molekülen des Fremdgases macht, wirklich Stöße zweiter Art sind. Die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen eines Natriumatoms mit einem Gasmolekül ergibt sich als

$$t = \frac{1}{4\sqrt{\pi R T} \cdot n_1 \cdot \delta^2} \sqrt{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}},$$

[1]) Stuart, l. c.

wo n_1 die Zahl der Moleküle im cm³, δ die Summe der Radien, m_1, m_2 die Molekulargewichte des Natriums und des Zusatzgases, T die absolute Temperatur bedeutet. Mißt man den Druck p des Zusatzgases in Millimeter Quecksilbersäule, so gilt für n_1

$$n_1 = \frac{pN}{RT} \cdot 1333,$$

worin N die Loschmidtsche Zahl pro Mol bedeutet. Dann folgt

$$t = \frac{\sqrt{RT}}{p N \delta^2 4 \sqrt{\pi}\, 1333} \sqrt{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}},$$

setzt man für N, R, T die Werte $6{,}07 \cdot 10^{23}$, $8{,}315 \cdot 10^7$, 468 ein, so folgt

$$t = \frac{3{,}47 \cdot 10^{23}}{p \delta^2} \sqrt{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}}.$$

Nach den Überlegungen von Stern und Volmer ist bei einem Druck des Fremdgases, der die Fluoreszenzintensität auf die Hälfte herabsetzt, dem Halbwertsdruck, die Zeit zwischen zwei auslöschenden Stößen gleich der mittleren Lebensdauer des Anregungszustandes. Die Ausbeute an Stößen zweiter Art beim Halbwertsdruck wird also gleich der Zeit zwischen zwei Stößen überhaupt, geteilt durch die mittlere Lebensdauer. Bilden wir für das am stärksten auslöschende Gas N_2 diesen Quotienten, so erhalten wir $8{,}2 \cdot 10^{-8} : 1{,}15 \cdot 10^{-8} = 7{,}1$, das heißt, die Zahl der auslöschenden Stöße wird 7,1 mal größer als die Zahl der gaskinetischen. Da die mittlere Lebensdauer des $2p$-Zustandes von Na nach Ladenburg und Minkowski[1]) feststeht, muß für die Zeit t zwischen zwei Zusammenstößen ein kleinerer Wert gelten. Wir gewinnen ihn, indem wir in dem Ausdruck für t den Wert der Radiensumme größer wählen. Allerdings reicht der von Thomas[2]) berechnete Bahnradius der $2p_i$-Bahn des Leuchtelektrons, der gleich dem 1,2fachen Radius der Grundbahnfläche oder gleich dem 2,5fachen gaskinetischen ist, bei weitem nicht aus. Man muß vielmehr für den Radius des angeregten Na-Atoms mindestens den 4,3fachen gaskinetischen Wert setzen, um den mittleren Abstand zu erhalten, auf den ein Stickstoffmolekül sich dem angeregten Natriumatom nähern muß, wenn ein strahlungsloser Übergang entstehen soll. Es ist eben dieser Stoßradius nicht aus der Ausdehnung der Bahnfläche zu errechnen, wie auch Stuart[3]) bei Hg festgestellt hat.

---

1) Ladenburg und Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.
2) Thomas, ZS. f. Phys. **24**, 169, 1924.
3) Stuart, l. c.

Bezeichnet man die Ausbeute an Stößen zweiter Art beim Stickstoff mit 1,00, so ergeben sich für die anderen Gase Ausbeuten, die in der Tabelle zusammengestellt sind. Dabei ist der für die Auslöschung des Stickstoffs sich ergebende Wirkungsquerschnitt zugrunde gelegt.

Wie schon Stuart hervorhob, läßt sich weder bei Hg noch bei Na ein einfacher Zusammenhang zwischen der auslöschenden Wirkung eines Gases und seinen sonstigen Eigenschaften wie Dipolcharakter, Elektronenaffinität nachweisen.

Tabelle.

Zusatzgas	Halbwertsdruck in mm Hg	Ausbeute
N_2	1,6	1,00
H_2	2,0	0,50
Ne-He	135,0	0,017

Daß bei Wasserstoff nicht alle Stöße auslöschen, die zu einer Einwirkung führen, war nach Versuchen von Wood[1]) zu erwarten. Er fand, wenn er die Natriumresonanz mit nur einer der D-Linien anregte, daß bei Zusatz von 0,25 mm Wasserstoff außer der jeweils angeregten Linie auch die andere Dublettkomponente in beträchtlicher Stärke auftrat, so daß ein Teil der Zusammenstöße keine Auslöschung, sondern Übergänge $D_1 \rightarrow D_2$ und $D_2 \rightarrow D_1$ hervorzurufen schien. Aber auch quantitativ findet man gute Übereinstimmung mit unsern Werten, wenn man auf Grund der Woodschen Versuche den Stoßradius für die Übergänge $D_1 \rightarrow D_2$ und $D_2 \rightarrow D_1$ berechnet. Nach Stern und Volmer[2]) lautet die Beziehung zwischen mittlerer Lebensdauer τ und der Zeit zwischen zwei Störungen T

$$T = \tau \frac{J}{J_0 - J},$$

worin J_0 die Intensität der ungestörten, J der durch Gaszusatz gestörten Fluoreszenz bedeutet.

Für einen bestimmten Druck des Gases wird die Stoßzeit umgekehrt proportional dem Quadrat des Stoßradius. Es wird also, wenn t wieder die gaskinetische Stoßzeit, δ den gaskinetischen Radius bedeutet, der gesuchte Stoßradius δ':

$$\delta' = \sqrt{\frac{t\,(J_0 - J)}{\tau \,.\, J}}.$$

1) R. W. Wood and F. L. Mohler, Phil. Mag. (6) **37**, 456, 1919.
2) Stern und Volmer, l. c.

Setzt man $J_0 = 1{,}0$, so ergeben sich für J die Werte 0,8 bzw. 0,6, da nach Wood bei Anregung mit D_1 bzw. D_2 0,2 der ausstrahlenden Atome den Übergang $2p_1 \rightarrow 2p_2$ oder 0,4 den Übergang $2p_2 \rightarrow 2p_1$ erfahren. Für τ haben wir $1{,}15 \,.\, 10^{-8}$ zu setzen. t wird bei dem von Wood angegebenen Druck von 0,25 mm Hg-Säule gleich $33 \,.\, 10^{-8}$ sec. Bei Berechnung von T ist zu berücksichtigen, daß, da bei H_2 50 Proz. aller Stöße auslöschen sollen, die Gesamtzahl der Störungen mindestens doppelt so groß, wie die der Übergänge ist, oder daß die Zeit T zwischen zwei Störungen nur den halben Wert aus der Stern-Volmerschen Formel besitzt. So folgen für δ' die Mindestwerte $3{,}8\,\delta$ bzw. $6{,}2\,\delta$ aus den Übergängen $D_1 \rightarrow D_2$ und $D_2 \rightarrow D_1$, was mit dem aus der Auslöschung durch Stickstoff berechneten Stoßradius von $4{,}3\,\delta$ gut übereinstimmt. Dadurch erscheint auch nachträglich die für die Rechnung gemachte Annahme gerechtfertigt, daß bei H_2 der Stoßradius für die Übergänge $D_1 \rightarrow D_2$ und $D_2 \rightarrow D_1$ ungefähr derselbe ist, wie für die auslöschenden Stöße und derselbe wie für N_2.

Die Versuche, für CO_2 die Auslöschung zu messen, mißlangen, da CO_2 selbst, wenn 5 Tage über P_2O_5 getrocknet, mit Na reagierte.

Zum Schlusse müssen noch zwei Effekte besprochen werden, die, wenn sie nicht genügend berücksichtigt werden, prinzipielle Fehler verursachen. Der erste ist die Druckverbreiterung der Absorptionslinie im sekundären Resonanzgefäß. Da die Breite der anregenden Strahlung gegeben ist, bedingt die Druckverbreiterung eine Verlängerung des sekundären Fluoreszenzkegels und damit eine Abnahme der Flächenhelligkeit der Fluoreszenz. Um die Druckverbreiterung wenigstens der Größenordnung nach festzulegen, wurde hinter der Blende B in den Strahlengang des Photometers ein Absorptionsgefäß mit Na-Dampf von etwa 20° geringerer Temperatur eingeschaltet, das die Fluoreszenz zum Teil durchließ. In diesem Falle mußte, falls Druckverbreiterung im sekundären Gefäß vorlag, bei Einschaltung des Absorptionsgefäßes das Intensitätsverhältnis beider Gesichtsfeldhälften sich ändern; an Stelle ursprünglich gleicher Helligkeit mußte die sekundäre Fluoreszenz heller erscheinen, als die primäre Vergleichshelligkeit.

Der Versuch zeigte, daß bei den stark auslöschenden Gasen H_2 und N_2 die Druckverbreiterung beim Halbwertsdruck noch ohne Bedeutung ist. Dagegen spielen bei den Edelgasen Verbreiterungseffekte bei höheren Drucken eine Rolle. Der Halbwertsdruck wird dadurch erniedrigt, die Ausbeute erscheint größer, als sie in der Tat ist. Es ist nicht auszu-

schließen, daß bei Ne-He die beobachtete Auslöschung zum größten Teil auf diesen Effekt zurückzuführen ist.

Endlich ist noch die Frage zu beantworten, ob nicht die Änderung des Polarisationsgrades der sekundären Resonanz bei Gaszusatz die räumliche Intensitätsverteilung genug verschieben konnte, um die gemessene Intensität J zu beeinflussen. Nach den bisherigen experimentellen Erfahrungen ist anzunehmen, daß dieser Einfluß unter der Versuchsfehlergrenze von 5 Proz. lag. Der Polarisationsgrad der Natriumresonanz beträgt nach Gaviola und Pringsheim[1]) ohne Magnetfeld bei 200° C nur 2 Proz. und erreicht — bei linearem Anstieg — erst bei 500 Gauß den Wert 10 Proz. Er war also bei dem im Ofen herrschenden Felde von 14 Gauß zu vernachlässigen, besonders da die Anregung nicht mit nahezu parallelem Lichte erfolgte, sondern aus einem Kegel von erheblicher Öffnung. Nun variiert allerdings der Polarisationsgrad mit der Stelle des Gefäßes, an der beobachtet wird. Jedoch müssen die hierdurch verursachten Abweichungen von den zitierten[1]) Werten in Richtung verminderter Polarisation liegen, da nicht die Helligkeit in der Nähe der Eintrittsstelle der Primärstrahlung, sondern im Innern des Gefäßes photometriert wurde. Der Polarisationsgrad nimmt ja mit wachsender Tiefe stark ab, da die Komponente D_2, auf die die Polarisation allein zurückzuführen ist, doppelt so stark absorbiert wird wie D_1, das Intensitätsverhältnis $D_2 : D_1$ sich also vom Werte 4 : 1 an der Eintrittsstelle mit wachsender Tiefe immer mehr zuungunsten von D_2 ändert. Die Bedingungen für das Auftreten des theoretisch geforderten höheren Polarisationsgrades[2]) sind nach den Versuchen von Gaviola und Pringsheim offenbar erst bei viel geringerer Temperatur gegeben.

Zusammenfassung.

I. Die Auslöschung der Gasfluoreszenz von Na durch Zusatz von Neon-Helium-Gemisch, Wasserstoff und Stickstoff wird nach der Methode der sekundären Resonanz gemessen.

II. Für Ne-He, N_2, H_2 wird die Ausbeute an auslöschenden Stößen berechnet. Der Stoßradius des angeregten Na-Atoms ergibt sich als etwa 1,7 mal so groß, wie der Radius der von Thomas errechneten Bahnfläche des Leuchtelektrons in der $2\,p_1$- und $2\,p_2$-Bahn. Auf annähernd denselben Stoßradius führt auch die Anwendung einer Formel von Stern

[1]) Gaviola und Pringsheim, ZS. f. Phys. **25**, 367, 1924.
[2]) Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.



und Volmer auf die Intensität der von Wood durch Zusammenstoß mit H_2-Molekülen erzeugten Übergänge $2p_1 \rightarrow 2p_2$ und $2p_2 \rightarrow 2p_1$.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Franck, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, möchte ich herzlich für seine fördernde Teilnahme danken.

Die Arbeit erscheint um ein Jahr verspätet infolge einer Erkrankung des Verfassers. Aus demselben Grunde wurde der auf S. 322 beschriebene Kontrollversuch liebenswürdigerweise von den Herren Datta und Hanle durchgeführt.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zur experimentellen Prüfung der Entartung einatomiger Gase.

Von **Walther Meissner** in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. Februar 1926.)

1. Nach den älteren Theorien der zuerst von Nernst vorausgesagten Entartung einatomiger Gase ergaben sich Zustandsgleichungen, die in erster Annäherung die Form hatten

$$p v = R T\left(1 + \frac{a}{T v^{2/3}}\right), \tag{1}$$

wenn p der Druck, v das spezifische Volumen, T die absolute Temperatur des Gases, R die Gaskonstante und a eine vom Planckschen elementaren Wirkungsquantum h und dem Molekulargewicht des Gases abhängige Konstante ist. Bei der experimentellen Prüfung der Gleichung (1) war zu berücksichtigen, daß auch bei Wasserstoff und Helium, die sich den idealen Gasen am meisten nähern, schon bei kleineren Drucken zufolge der van der Waalsschen Kräfte und des Molekularvolumens eine Abweichung von der Gleichung idealer Gase auftritt, derart, daß ohne Berücksichtigung der Quanteneffekte eine Zustandsgleichung von der Form

$$p v = R T\left(1 + \frac{b_1}{v} + \frac{b_2}{v^2} + \cdots\right) \tag{2}$$

anzusetzen ist, wobei b_1, b_2 usw. noch von T abhängen können. Nach den älteren Theorien der Gasentartung hatte aber a eine solche Größe, daß trotzdem bei kleinen Drucken der Einfluß des Gliedes $a/T v^{2/3}$ aus der Form der Isothermen für $p v$ in tiefen Temperaturen feststellbar sein müßte.

Die letzten diesbezüglichen Messungen wurden von Palacios Martinez und Kamerlingh Onnes im Jahre 1924 an Wasserstoff und Helium bei etwa 20° abs. angestellt [1]). Sie ergaben keine Andeutung für das Vorhandensein des Gliedes $a/T v^{2/3}$.

[1]) J. Palacios Martinez und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 164, 1924.

Demgegenüber ist hervorzuheben, daß die neuesten Theorien der Entartung idealer einatomiger Gase von Einstein[1]) und Planck[2]) in erster Annäherung zu Gleichungen von der Form

$$pv = RT\left(1 + \frac{b}{v\,T^{3/2}}\right) \tag{3}$$

führten. Diese Gleichungen stehen also nicht in Widerspruch zu den Leidener Messungen. Dies trifft auch für die korrigierte Nernstsche Gleichung entarteter einatomiger Gase[3]) zu, nach welcher der Wert von a so klein wird, daß bei Isothermenbeobachtungen kein Entartungseffekt feststellbar ist.

2. An anderer Stelle[4]) habe ich bereits kurz dargelegt, daß die Ergebnisse der Heliumverflüssigung zu Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände führen, die vielleicht als Quanteneffekte zu deuten sind. Inzwischen habe ich die experimentellen Ergebnisse auch noch mit den neuen Theorien von Einstein und Planck verglichen, wobei ich mich teilweise des Rates von Herrn von Laue erfreute, dem ich auch hier für denselben vielmals danken möchte. Über die gesamten hier vorliegenden Fragen möchte ich im folgenden etwas ausführlicher als am angeführten Orte berichten.

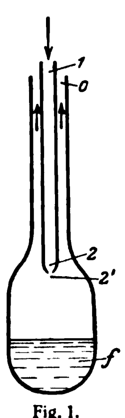


Fig. 1.

Die Verflüssigung des Heliums nach der Lindeschen Methode der Gasverflüssigung erfolgt im Prinzip bekanntlich nach dem Schema von Fig. 1. Das komprimierte Helium tritt bei 1, nachdem es mit flüssigem Wasserstoff auf etwa $T_0 = 15^0$ abs. abgekühlt ist, in einen Gegenströmer ein und wird bei 2 zum Teil verflüssigt. Der nicht verflüssigte entspannte Teil strömt durch den Gegenströmer nach 0 zurück und erwärmt sich dabei, so daß er nahezu die bei 1 herrschende Temperatur annimmt. Sieht man nun den unterhalb 1 gelegenen Teil des Verflüssigers als adiabatisch abgeschlossen an und wendet auf ihn das Energieprinzip an, so kann man den verflüssigten Bruchteil ε des Gases berechnen[5]). Ist p, v und u Druck, spezifisches Volumen und spezifische Energie, r die Verdampfungswärme und $u + pv = i$, so muß sein

$$i_1 - (1 - \varepsilon)\,i_0 = \varepsilon\,i_f = \varepsilon\,(i_{2'} - r_2). \tag{4}$$

---

[1]) A. Einstein, Berl. Berichte 1924, S. 261; 1925, S. 3 und 18.

[2]) M. Planck, ebenda 1925, S. 49.

[3]) K. Bennewitz, ZS. f. phys. Chem. **110**, 725, 1924; W. Nernst, Neuer Wärmesatz, 2. Aufl., 1924, S. 221.

[4]) W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 689, 1925.

[5]) Derselbe, ZS. f. Phys. **18**, 12, 1923.

Hierbei deuten die Indizes den Zustand an, der an den mit ihnen in Fig. 1 bezeichneten Stellen herrscht. Es bezieht sich Index f auf den flüssigen Zustand, Index $2'$ auf den entspannten Zustand des Heliumdampfes über der Flüssigkeit. Aus (4) folgt

$$\varepsilon = \frac{i_0 - i_1}{r_2 + i_0 - i_{2'}}. \tag{5}$$

Experimentell habe ich für ε bei $T_0 = 15^0$ abs., $T_2 = 4{,}2^0$ abs., $p_1 = 35$ Atm., $p_0 = 1$ Atm. etwa den Wert 0,19 gefunden. Dies ist ein unterer Grenzwert für den nach (5) zu berechnenden Wert von ε, da die Bedingung des adiabatischen Abschlusses des Verflüssigers praktisch nicht voll erfüllt ist. Ferner wird praktisch nicht genau $T_0 = T_1$, wie bei der Berechnung von ε im folgenden vorausgesetzt ist.

Man kann nun den Wert von ε nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände von van der Waals für Helium ermitteln, indem man ε für Luft bei einem der Heliumverflüssigung korrespondierenden Zustand berechnet. Mit Rücksicht auf die in Leiden beobachteten kritischen Konstanten des Heliums $T_k = 5{,}25^0$, $p_k = 2{,}26$ Atm. $1/v_k = 0{,}066$ erhält man für die reduzierten Zustandsgrößen bei der Heliumverflüssigung

$$\mathfrak{t}_0 = \mathfrak{t}_1 = \frac{T_0}{T_k} = 2{,}86, \qquad \mathfrak{p}_1 = \frac{p_1}{p_k} = 15{,}50,$$
$$\mathfrak{p}_0 = \frac{1}{p_k} = 0{,}443, \qquad \mathfrak{t}_2 = \frac{T_2}{T_k} = 0{,}8. \tag{6}$$

Die kritischen Konstanten von Luft sind etwa $T_{lk} = 132{,}6^0$, $p_{lk} = 37{,}2$ Atm. $1/v_{lk} = 0{,}35$. Also ist der zur Heliumverflüssigung korrespondierende Zustand der Luft gegeben durch

$$T_{l0} = T_{l1} = \mathfrak{t}_0 T_{lk} = 379^0 \text{ abs.}, \quad p_{l1} = \mathfrak{p}_1 p_{lk} = 577 \text{ Atm},$$
$$p_{l0} = \mathfrak{p}_0 p_{lk} = 16{,}5 \text{ Atm.}, \qquad T_{l2} = \mathfrak{t}_2 T_{lk} = 106^0. \tag{7}$$

Zur Berechnung von ε unter diesen Bedingungen braucht man die Zustandsgleichung der Luft oder Diagramme für i als Funktion von p und T.

Benutzt man die kürzlich von Seligmann aufgestellte Zustandsgleichung [1])

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a - mT + \frac{n}{T}}{(v+h)^2}, \tag{8}$$

[1]) A. Seligmann, ZS. f. techn. Phys. 6, 237, 1925.

so erhält man für $i_0 - i_1$ mit Hilfe der thermodynamischen Beziehungen den Wert

$$i_0 - i_1 = \int_0^1 \left\{ R T \frac{v}{v - b} - \frac{v\left(2a - mT + \frac{3n}{T}\right) + h\left(a + \frac{2n}{T}\right)}{(v + h)^2} \right\}. \quad (9)$$

Berücksichtigt man die von **Seligmann** angegebenen Werte der Konstanten R, a, b, h, m, n und setzt

$$r_{l,\,106^0} = 38\,\text{cal/g},\; i_{l,\,379^0} - i_{l,\,106^0} = 0{,}241\,(379 - 106) = 66\,\text{cal/g}, \quad (10)$$

so findet man nach (5) für ε

$$\varepsilon = \frac{5}{104} = 0{,}05, \quad (11)$$

also nur etwa $^1/_4$ von dem experimentell für Helium von mir bestimmten Wert.

Ein etwas höherer Wert, vielleicht der Wert $\varepsilon = 0{,}06$, ergibt sich aus dem von **Pollitzer**[1]) aufgestellten i-p-Diagramm für Luft, bei dem besonders auch die Zustandsgleichung von **Jakob**[2]) verwendet ist.

Jedenfalls versagt hiernach das Gesetz der korrespondierenden Zustände bei der Berechnung des Wertes von ε für Helium völlig.

Es mag erwähnt werden, daß man für die Wasserstoffverflüssigung durch eine analoge Rechnung mit **Seligmanns** Zustandsgleichung $\varepsilon = 0{,}09$ findet statt des experimentell und aus der direkt für Wasserstoff bestimmten Zustandsgleichung sich ergebenden Wertes $\varepsilon = 0{,}18$. Aus dem Diagramm von **Pollitzer** folgt wieder ein etwas höherer Wert von ε, vielleicht $\varepsilon = 0{,}11$, so daß bei Wasserstoff die Abweichung vom Gesetz der korrespondierenden Zustände erheblich kleiner ist als bei Helium.

Es fragt sich nun, ob die Abweichung beim Helium durch Gasentartung erklärt werden kann. Hierbei sind zu unterscheiden die Quanteneffekte für ein ideales Gas und diejenigen für ein reales Gas.

Die ersteren lassen sich aus den für einatomige entartete ideale Gase von verschiedenen Seiten aufgestellten Zustandsgleichungen nach (5) berechnen. Hierbei kann man für die nicht direkt beobachtete Verdampfungswärme des Heliums am normalen Siedepunkt mit genügender Genauigkeit den von **Verschaffelt**[3]) aus der Dampfdruckkurve berechneten Wert

---

1) F. **Pollitzer**, ZS. f. d. ges. Kälteindustrie 28, 125, 1921.

2) M. **Jakob**, Forschungsarb. d. Ver. d. Ing. Heft 202, 1917.

3) J. E. **Verschaffelt**, 4. Intern. Kältekongreß in London. Reports and Communic. by H. **Kamerlingh Onnes**, Leiden 1924, Nr. 2, S. 24. Auch in Arch. Néerlandaises des Sc. exactes et nat. 1924.

$r_2 = 35$ cal/Mol $= 8{,}75$ cal/g benutzen. Ferner kann man setzen $i_0 - i_2' = c_{p0}(15^0 - 4{,}2^0) = 1{,}24 \,.\, 10{,}8 = 13{,}4$ cal/g, da bis herunter zu $4{,}2^0$ abs. c_v und daher auch c_p bei 1 Atm. Druck nach allen in Betracht kommenden Gleichungen noch genügend genau den klassischen Wert hat, wie in Abschnitt 3 noch näher gezeigt ist. Insgesamt erhält man also für den Nenner von (5) für die Heliumverflüssigung

$$r_2 + i_0 - i_2' = 22{,}2 \text{ cal g}^{-1}. \tag{12}$$

Die Berechnung des Zählers von (5) nach den neueren Gasentartungsgleichungen gestaltet sich insofern einfach, als nach allen die Beziehung

$$i = u + pv = \frac{5}{2}\,pv \tag{13}$$

besteht.

Legt man die ältere, allerdings nur für kleinere Drucke aufgestellte Nernstsche Gleichung

$$pV = R\gamma V^{-2/3}\left(1 - e^{-\gamma V^{-2/3} T^{-1}}\right)^{-1}, \quad \gamma = \frac{h^2 N^{2/3}}{4\pi m k} = 27{,}0 \text{ für He} \tag{14}$$

(N = Zahl der Molekel im Molvolumen V, m = Molekülmasse, k = Boltzmann-Plancksche, h = Plancksche Konstante) zugrunde, so erhält man nach (5) den negativen Wert $\varepsilon = -0{,}07$, der also den guten Verflüssigungseffekt nicht zu erklären vermag. Die korrigierte Nernstsche Gleichung[1]), die aber auch nur für kleine Drucke gedacht ist,

$$pV = \frac{1}{2} R\gamma V^{-2/3}\left(e^{\gamma V^{-2/3} T^{-1}} + 1\right)\left(e^{\gamma V^{-2/3} T^{-1}} - 1\right)^{-1} \tag{15}$$

ergibt einen verschwindend kleinen Wert von ε, wie überhaupt nach ihr die Gasentartungseffekte der Messung kaum zugänglich sind.

Einstein hat aus seiner Gasentartungstheorie in seiner zweiten Abhandlung eine Näherungsgleichung abgeleitet[2]), die für den vorliegenden Zweck ausreichend ist. Dieselbe lautet in der hier benutzten Bezeichnungsweise

$$\left.\begin{aligned} pV &= RT(1 - 0{,}186\,\delta V^{-1} T^{-3/2}),\\ \delta &= \frac{h^3 N}{(2\pi m k)^{3/2}} = 2^{3/2}\gamma^{3/2} = 398 \text{ für He.}\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Mit

$$R = 1{,}986 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1} = 82{,}04 \text{ cm}^3 \text{ Atm. Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1},$$
$$p_1 = 35 \text{ Atm.}, \quad p_0 = 1 \text{ Atm.}, \quad T_1 = T_0 = 15^0$$

---

[1]) W. Nernst, Neuer Wärmesatz, 2. Aufl., 1924, S. 221.

[2]) A. Einstein, Berl. Ber. 1925, S. 14, Gleichung (22d).

findet man aus (16)

$$V_1 = 33{,}9 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}, \quad V_0 = 1229 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1},$$
$$p_1 V_1 = 29{,}8\,(1 - 0{,}0376) \text{ cal Mol}^{-1}, \quad p_0 V_0 = 29{,}8\,(1 - 0{,}0010) \text{ cal Mol}^{-1}$$

und daher

$$i_0 - i_1 = \frac{5}{2}\,\frac{29{,}8 \,.\, 0{,}0366}{4} \text{ cal g}^{-1} = 0{,}684 \text{ cal g}^{-1}. \tag{17}$$

Wegen (12) ergibt sich also nach (16) für ε der Wert

$$\varepsilon = \frac{0{,}684}{22{,}2} = 0{,}031. \tag{18}$$

Nach der Einsteinschen Theorie ergibt sich also für ε ein positiver, zur Verflüssigung beitragender Wert, dessen Größe aber nicht ausreicht, um den Unterschied zwischen dem beobachteten Werte von ε und dem nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände berechneten zu erklären.

Die Plancksche Theorie der Gasentartung enthält einen Parameter α, dessen Wert zwischen den Grenzen 0 und 1 liegen kann und durch den die Größe der Nullpunktsenergie bestimmt wird. Für $\alpha = 0$ ist sie am größten, für $\alpha = 1$ wird sie Null.

Wendet man die Plancksche Theorie auf den hier vorliegenden Fall an, so zeigt sich, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, daß ε den größtmöglichen positiven Wert annimmt, wenn man $\alpha = 1$ setzt, d. h. wenn die Nullpunktsenergie Null ist. Dies ist in Übereinstimmung mit dem positiven Werte von ε nach der Einsteinschen Theorie. Denn in dieser hat eine Nullpunktsenergie keinen Raum, da nach ihr schon vor Erreichung des absoluten Nullpunktes alle Moleküle in den ersten Quantenzustand (Zustand ohne kinetische Energie) übergehen. Schiebt man den beobachteten günstigen Verflüssigungseffekt zum Teil einem Quanteneffekt hinsichtlich der Translationsenergie zu, so spricht also das Experiment dafür, daß die Nullpunktsenergie des Gases klein ist.

Bei den im folgenden in Betracht gezogenen Gasdichten erhält man solche Werte für das Plancksche σ, daß die Anwendung der Eulerschen Summenformel noch unbedenklich ist, d. h. daß die Unsicherheit des Korrektionsgliedes noch nicht wesentlich wird. Für $\alpha = 1$ läßt sich das in Plancks Gleichung (16) vorkommende Integral leicht ohne Vernachlässigung auswerten. Man erhält so für die freie Energie F

$$F = -kTN \ln \frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma^3}} + 1\right), \quad \sigma = \frac{h^2}{2\,m\,k\,T}\left(\frac{3\,N}{4\,\pi\,e\,V}\right)^{2/3}. \tag{19}$$

Aus (19) folgt mit $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$ ohne Vernachlässigung die auch für größere Gasdichten geltende Zustandsgleichung

$$pV = RT\left(1 + \frac{\sigma^{3/2}}{\frac{3}{2}\sqrt{\pi}}\right)^{-1}, \quad \sigma^{3/2} = \frac{h^3}{(2\, m\, h\, T)^{3/2}}\, \frac{3\, N}{4\, \pi\, e\, V}$$

oder

$$pV = RT\left(1 + \frac{\delta}{2\,e} V^{-1} T^{-3/2}\right)^{-1}, \; \delta = \frac{h^3 N}{(2\,\pi\, m\, k)^{3/2}} = 398 \text{ für He.} \quad (20)$$

Hierbei ist $e = 2{,}718$ die Basis der natürlichen Logarithmen, also $\frac{1}{2\,e} = 0{,}184$. Da für den hier vorliegenden Anwendungsfall pV sich nach (20) um noch nicht 4 Proz. von RT unterscheidet, kann man in erster Näherung statt (20) schreiben

$$pV = RT\left(1 - \frac{\delta}{2\,e} V^{-1} T^{-3/2}\right) = RT(1 - 0{,}184\, \delta\, V^{-1} T^{-3/2}). \quad (20\text{a})$$

Die Vergleichung von (20a) mit der Einsteinschen Gleichung (16) zeigt, daß die Plancksche Theorie für $\alpha = 1$ nahezu zu derselben Zustandsgleichung wie die Einsteinsche Theorie führt[1]). Dementsprechend ergibt sich im vorliegenden Falle für ε nach (20) derselbe Wert wie nach (16), nämlich der Wert $\varepsilon = 0{,}03$. Für die Plancksche Theorie gilt also dasselbe wie für die Einsteinsche Theorie: Der nach ihr berechnete Wert von ε reicht nicht aus, um den Unterschied zwischen dem beobachteten und dem nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände ermittelten zu erklären. Allerdings ist zu beachten, daß Planck selbst (S. 56) darauf hinweist, daß durch eine etwas andere Ausgestaltung seiner Theorie sich nach ihr erheblich größere Quanteneffekte ergeben würden.

Es fragt sich nun weiter, ob die Abweichungen zwischen dem beobachteten und dem nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände berechneten Wert von ε, soweit sie nicht durch Quantelung der Translationsenergie sich erklären lassen, auf Quanteneffekte zurückzuführen sind, die

---

[1]) Planck selbst folgert S. 57, daß seine Theorie bei kleinen Gasdichten für $\alpha = 0{,}586$ zur selben Zustandsgleichung wie die Einsteinsche Theorie führe. Dies beruht aber auf einem Druckfehler in der von Planck herangezogenen Näherungsgleichung (22a) der ersten Einsteinschen Abhandlung. In dieser Gleichung muß es heißen $2\,m\,k\,T$ statt $2\,\pi\,m\,k\,T$; sie ist dann in erster Näherung mit (22d) der zweiten Abhandlung identisch.

durch Quantelung der durch die van der Waalsschen Kräfte bedingten Energien entstehen. Eine Gastheorie, welche diese Quanteneffekte berücksichtigt, existiert jedoch noch nicht. Byk[1]) hat versucht, die gesamten Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände, also die Summe der schon beim idealen Gase vorhandenen und der durch die Quantelung der van der Waalsschen Kräfte bedingten, quantentheoretisch zu erklären. Seine Betrachtungen gestatten aber, soviel ich sehe, nicht, die hier in Frage kommenden Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände vorauszuberechnen, sondern nur sie funktional darzustellen.

Man muß also wohl sagen, daß es vorläufig noch unentschieden ist, ob die bei Heliumverflüssigung zutage tretende Abweichung vom Gesetz der korrespondierenden Zustände durch Entartung des Heliumgases zu erklären ist oder ob noch andere Ursachen mitsprechen.

3. Als Kriterium der Entartungserscheinungen an Gasen ist von jeher auch das Verhalten der spezifischen Wärme herangezogen worden. Auch Nernst hat kürzlich wieder die Wichtigkeit der Messung der spezifischen Wärme des Heliums in tiefen Temperaturen betont[2]). Es fragt sich, unter welchen Bedingungen und in welchem Sinne nach den vorhandenen Theorien Abweichungen vom klassischen Werte der spezifischen Wärme zu erwarten sind.

Der Wert der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen c_V läßt sich nach den verschiedenen Gasentartungsgleichungen leicht berechnen, da bei den herangezogenen Theorien pro Mol $U = \frac{3}{2} p V$, also

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}\left(\frac{\partial (p V)}{\partial T}\right)_V \tag{21}$$

ist. Nach den Nernstschen Gleichungen (15) und (16) folgt übereinstimmend

$$\left.\begin{aligned} c_V &= \frac{3}{2} R (\gamma V^{-2/3} T^{-1})^2 e^{\gamma V^{-2/3} T^{-1}} \left(e^{\gamma V^{-2/3} T^{-1}} - 1\right)^{-2}, \\ \gamma &= \frac{h^2 N^{2/3}}{4 \pi m k} = 27{,}0 \text{ für He} \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

---

[1]) A. Byk, Ann. d. Phys. **66**, 157, 1921.
[2]) W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 689, 1925. Diskussionsbemerkungen.

oder, wenn man in Reihen entwickelt, mit $\gamma V^{-2/3} T^{-1} = x$:

$$c_V = \frac{3}{2} R \frac{1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \cdots}{\left(1 + \frac{x}{2!} + \frac{x^2}{3!} + \cdots\right)^2}$$

$$= \frac{3}{2} R \frac{1 + x + \frac{1}{2} x^2 + \frac{1}{6} x^3 + \cdots}{1 + x + \frac{7}{12} x^2 + \frac{1}{4} x^3 + \cdots}. \qquad (22\,a)$$

Aus der Einsteinschen Theorie folgt mit einer etwas größeren Annäherung als man durch Differentiation von (16) erhält

$$\left.\begin{aligned} c_V &= \frac{3}{2} R (1 + 0{,}0884\, y + 0{,}0068\, y^2 + 0{,}0017\, y^3 + \cdots), \\ y &= \delta \,.\, V^{-1} T^{-3/2}, \quad \delta = \frac{h^3 N}{(2 \pi m k)^{3/2}} = 398 \text{ für He.} \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Der Klammerausdruck ist in Einsteins Arbeit graphisch dargestellt.

Plancks Theorie ergibt für $\alpha = 1$ nach (20)

$$c_V = \frac{3}{2} R \frac{1 + 2{,}5 \frac{\delta}{2e} V^{-1} T^{-3/2}}{\left(1 + \frac{\delta}{2e} V^{-1} T^{-3/2}\right)^2}, \quad \delta = \frac{h^3 N}{(2 \pi m k)^{3/2}} = 398 \text{ für He.} \quad (24)$$

Der Vergleich der Gleichungen (22 a), (23) und (24) lehrt zunächst qualitativ folgendes:

Nach Nernsts Gleichung wird für alle Werte von V und T

$$c_V < \frac{3}{2} R.$$

Nach Einsteins Theorie ist für alle Werte von V und T, soweit sie nach dieser Theorie überhaupt möglich sind,

$$c_V > \frac{3}{2} R.$$

Nach Plancks Theorie ist, falls $\alpha = 1$ gesetzt wird, bei der (24) zugrunde liegenden Annäherung

$$c_V > \frac{3}{2} R, \quad \text{falls} \quad \frac{\delta}{e} V^{-1} T^{-3/2} < 1,$$

$$c_V < \frac{3}{2} R, \quad \text{falls} \quad \frac{\delta}{e} V^{-1} T^{-3/2} > 1.$$

Unterhalb des kritischen Punktes kann die Gasdichte nicht größer gemacht werden, als der Dampfdichte bei der betreffenden Temperatur entspricht. Für den normalen Siedepunkt $T = 4{,}2^0$ und etwa $p = 0{,}8$ Atm. wird, wenn man zur Berechnung von V in erster Annäherung die ideale Gasgleichung benutzt, $V = 4{,}2 \,.\, 82{,}04/0{,}8 = 431\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{Mol}$, $x = \gamma V^{-2/3} T^{-1} = 0{,}113$, $y = \delta V^{-1} T^{-3/2} = 0{,}107$.

Mit diesen Werten erhält man aus (22a)

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 - 0{,}0009),$$

aus (23)

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 + 0{,}0096),$$

aus (24)

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 + 0{,}0091).$$

Nun haben die Messungen von Scheel und Heuse[1]) schon bei 90^0 abs. zu einem Werte von c_V geführt, der bei 1 Atm. Druck etwa 1 Proz. unter dem Werte von $^3/_2 R$ liegt. Gerade mit Rücksicht auf die vorstehenden Ergebnisse der neueren Theorien wird es also interessant sein, ob der Abfall von c_V sich durch Messungen bei der Temperatur des flüssigen Heliums bestätigt. Die Plancksche Theorie könnte mit einem solchen Abfall von c_V wenigstens qualitativ in Übereinstimmung gebracht werden durch Wahl eines anderen Wertes von α, etwa von $\alpha = 0$, wodurch allerdings der Beitrag der Gasentartung zum Verflüssigungseffekt nach Abschnitt 2 negativ werden würde.

Ähnlich liegen die Verhältnisse betreffs c_V oberhalb des kritischen Punktes bei höheren Drucken:

Bei $T = 10^0$ und etwa $p = 100$ Atm. wird z. B. $V = 8{,}204\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{Mol}$, $x = 0{,}665$, $y = 1{,}532$, und daher nach (22)

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 - 0{,}03),$$

nach (23) oder aus der Kurve der Einsteinschen Arbeit

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 + 0{,}157),$$

aus (24)

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 + 0{,}039).$$

[1]) K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 492, 1913.

Nach (24) wird c_V bei $T = 10^0$ und etwa 177 Atm. wieder $= \frac{3}{2} R$, und sinkt bei noch höheren Drucken unter $\frac{3}{2} R$.

Die von Eucken[1]) bei $T = 18^0$ und etwa $p = 50$ Atm. gefundenen Werte von c_V liegen etwa 1 Proz. unter dem Werte $\frac{3}{2} R$.

Doch ist bei hohen Drucken ein Vergleich mit den für ideale Gase aufgestellten Entartungstheorien noch mißlicher als bei kleinen Drucken, da man auch hier wie bei den Resultaten von Abschnitt 2 keinen Anhalt für die Quanteneffekte hinsichtlich der von van der Waalsschen Kräften herrührenden Energie hat.

4. Auf die indirekte Art der Prüfung der Gasentartungstheorien durch Messung der Viskosität, wie sie bereits auf Veranlassung von Nernst durch P. Günther[2]) erfolgte, soll hier nicht eingegangen werden. Einstein hat in seiner Arbeit diese Prüfung mit Rücksicht auf die nach seiner Theorie sich ergebenden Schwankungseigenschaften des idealen Gases in erneute Erwägung gezogen.

---

[1]) A. Eucken, Berl. Ber. 1914, S. 682.

[2]) P. Günther, ebenda 1920, S. 720.

Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik.

Von **W. Pauli jr.** in Hamburg.

(Eingegangen am 17. Januar 1926.)

Es wird gezeigt, daß sich die Balmerterme eines Atoms mit einem einzigen Elektron aus der neuen Quantenmechanik richtig ergeben und daß die in der bisherigen Theorie aus den Zusatzverboten von singulären Bewegungen entstehenden Schwierigkeiten, die insbesondere im Falle der gekreuzten Felder zutage treten, in der neuen Theorie verschwinden. Auch die Beeinflussung des Wasserstoffspektrums durch äußere elektrische und magnetische Kraftfelder wird vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik aus diskutiert. Die Berücksichtigung der Relativitätskorrektionen sowie die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten (Intensitäten) bleibt jedoch zunächst noch außer Betracht.

§ 1. Die Grundlagen der neuen Quantenmechanik. Kürzlich ist von Heisenberg[1]) eine Formulierung der Prinzipien der Quantentheorie gegeben worden, die gegenüber der bisherigen Theorie der mehrfach periodischen Systeme einen großen Fortschritt darstellt. Gemäß dieser Heisenbergschen Fassung der Quantentheorie wird auf eine mechanisch-kinematische Veranschaulichung der Bewegung der Elektronen in den stationären Zuständen des Atoms gänzlich verzichtet, und es werden außer den zeitlichen Mittelwerten der klassisch-kinematischen Größen nur harmonische Partialschwingungen eingeführt, die jedem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen zugeordnet werden und in unmittelbarem Zusammenhang mit den spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten des Systems stehen. Ist

$$x_m^n = a_m^n e^{2\pi i\left(\nu_m^n t + \delta_m^n\right)}$$

die den Übergang von einem Zustand n nach einem anderen Zustand m charakterisierende Partialschwingung der kartesischen Koordinate x eines bestimmten Elektrons im Atom, so liefert diese den Beitrag

$$\frac{1}{h\nu_m^n}\,\frac{2}{3}\,\frac{e^2}{c^3}\left(2\pi\nu_m^n\right)^4\left|x_m^n\right|^2\cdot 2$$

zum Werte des Koeffizienten der spontanen Emissionswahrscheinlichkeit A_m^n des zugehörigen Überganges. Während in der früheren Theorie diese Beziehung gemäß dem Korrespondenzprinzip nur als im Grenzfall großer Quantenzahlen asymptotisch gültig anzusehen war, ist sie nunmehr als

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 33, 879, 1925.

die stets gültige Definition der Amplituden x^n_m aufzufassen, und es sind allgemeiner die den einzelnen Übergangsprozessen zugeordneten Partialschwingungen durch Intensität und Polarisation der emittierten Strahlung physikalisch definiert. Diese Partialschwingungen können jedoch nicht mehr zu bestimmten „Bahnen“ der Elektronen des Atoms zusammengefaßt werden, da sie Übergangsprozessen, nicht aber stationären Zuständen zugeordnet werden.

Die Heisenbergsche Fassung der Quantentheorie wurde sodann von Born und Jordan[1]), Dirac[2]), sowie von Born, Jordan und Heisenberg[3]) weiter ausgebaut und in ein konsequentes mathematisches System gebracht, bei der alle früher der klassischen Mechanik entnommenen Beziehungen durch analog gebildete quantentheoretische Beziehungen zwischen den zu den Koordinaten der einzelnen Atomteilchen gehörigen zeitlichen Mittelwerten x^n_n und Partialschwingungen x^n_m ersetzt werden. Um diese Beziehungen zu formulieren, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, jeder klassisch kinematischen Größe x eine Matrix zuzuordnen; in deren Diagonalgliedern stehen die zeitlichen Mittelwerte x^n_n, die zu den einzelnen stationären Zuständen gehören, an den Plätzen (n, m) [n-te Zeile, m-te Kolonne] und (m, n) [m-te Zeile, n-te Kolonne] stehen konjugiert komplexe Schwingungen

$$x^n_m = a^n_m e^{2\pi i \left(\nu^n_m t + \delta^n_m\right)} \quad \text{und} \quad x^m_n = a^m_n e^{2\pi i \left(\nu^m_n t + \delta^m_n\right)}, \tag{1}$$

worin $a^n_m = a^m_n$ positiv reell und

$$\nu^m_n = -\nu^n_m, \quad \delta^m_n = -\delta^n_m. \tag{2}$$

Die harmonische Schwingung x^m_n gehört zum Übergang von m nach n, die harmonische Schwingung x^m_n zum umgekehrten Übergang von n nach m, so daß der eine dieser Übergänge ein Emissions-, der andere ein Absorptionsübergang ist.

Der zeitlichen Ableitung $\dot{x}$ wird die Matrix zugeordnet, deren einzelne Elemente durch Differentiation nach der Zeit aus den entsprechenden Elementen der Matrix $\boldsymbol{x}$ gebildet werden, also

$$\dot{x}^n_m = 2\pi i \nu^n_m x^n_m, \tag{3}$$

insbesondere ist $\dot{x}^n_n = 0$, die Diagonalglieder von $\dot{x}$ verschwinden. Wegen $\nu^m_n = -\nu^n_m$ gilt auch hier, daß $\dot{x}^n_m$ und $\dot{x}^m_n$ konjugiert komplex sind (Hermitescher Charakter der Matrizen). Der Energie E ist eine Diagonal-

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925.

[2]) Proc. Roy. Soc. **109**, 642, 1925.

[3]) ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926. Im folgenden zitiert als „Quantenmechanik II“.

matrix zuzuordnen, das heißt eine solche, deren Nichtdiagonalglieder verschwinden. Es stellt $E_n = E_n^n$ den Energiewert in dem mit dem Index n bezeichneten Quantenzustand dar, und man hat zufolge der Frequenzbedingung

$$h\,\nu_m^n = E_n^n - E_m^m, \tag{I}$$

was mit der obigen Vorschrift $\nu_m^m = -\nu_m^n$, $\nu_n^n = 0$ im Einklang ist.

Das Wesentliche ist nun der von Heisenberg hervorgehobene Umstand, daß der Multiplikation zweier Matrizen x und y mit Rücksicht auf die Frequenzbedingung eine sinngemäße Bedeutung zukommt. Das Produkt $x\,y$ der beiden Matrizen x und y ist definiert durch

$$(x\,y)_m^n = \sum_l x_l^n\, y_m^l. \tag{4}$$

Da nun aus (I) die Kombinationsbeziehung

$$\nu_l^n + \nu_m^l = \nu_m^n \tag{5}$$

hervorgeht, stellt $(x\,y)_m^n$ in der Tat wieder eine harmonische Schwingung der Frequenz ν_m^n dar, wenn x_l^n und y_m^l harmonische Schwingungen mit den Frequenzen ν_l^m und ν_m^l sind. Es muß dann auch für die Phasen δ_m^n eine Kombinationsrelation

$$\delta_l^n + \delta_m^l = \delta_m^n \tag{6}$$

angenommen werden.

Für die Multiplikation zweier Matrizen gelten alle gewöhnlichen Rechenregeln mit Ausnahme des kommutativen Gesetzes; es ist $x\,y$ von $y\,x$ im allgemeinen verschieden. So kann z. B. die Differenz $E\,x - x\,E$, in der E die Diagonalmatrix der Energie bedeutet und die Produkte gemäß der allgemeinen Vorschrift (4) auszuführen sind, gemäß (3) und der Frequenzbedingung (I) in einfache Verbindung mit der Matrix $\dot{x}$ der zeitlichen Ableitung von x gebracht werden:

$$E\,x - x\,E = \frac{h}{2\pi i}\,\dot{x}, \tag{7}$$

welche Relation für jede Matrix x gültig ist.

Die zur Berechnung der Matrizen x bei einem bestimmten mechanischen System erforderlichen Relationen, die physikalischen Grundgesetze der neuen Quantenmechanik, haben nun Born und Jordan auf folgende Form gebracht, die wir gleich für Systeme mit beliebig vielen Freiheitsgeraden anschreiben. Es seien mit q_ϱ und p_ϱ ($\varrho = 1 \cdots f$) die kartesischen Koordinaten der Atomteilchen und die zugehörigen Impulse



($p_x = m\dot{x}$) bezeichnet. Dann gelten außer der Frequenzbedingung (I) die „Quantenbedingungen“

$$\left.\begin{array}{l} p_\varrho p_\sigma - p_\sigma p_\varrho = 0, \quad q_\varrho q_\sigma - q_\sigma q_\varrho = 0, \\ p_\varrho q_\sigma - q_\sigma p_\varrho = \begin{cases} 0 \text{ für } \varrho \neq \sigma, \\ \dfrac{h}{2\pi i}\cdot \mathbf{1} \text{ für } \varrho = \sigma. \end{cases} \end{array}\right\} \tag{II}$$

Hierin bedeutet **1** die „Einheitsmatrix“ (deren Nichtdiagonalglieder verschwinden und deren Diagonalglieder gleich 1 sind). Wie Kramers[1]) gezeigt hat, können diese Relationen auf Grund der quantentheoretischen Dispersionsformeln von Ladenburg, Kramers und Kramers und Heisenberg durch die Forderung interpretiert werden, daß sich die einzelnen Atomteilchen gegenüber kurzperiodischen äußeren Kräften wie freie Teilchen verhalten. Endlich gilt als letztes Quantengesetz der Energiesatz

$$H(p, q) = E \text{ (Diagonalmatrix).} \tag{III}$$

Die Matrixfunktion $H(p, q)$ charakterisiert ein bestimmtes mechanisches System, und die nächstliegende Annahme ist die, daß sie bei Verwendung von kartesischen Koordinaten mit der klassischen Funktion formal zusammenfällt. Wir können uns mit dem Fall begnügen, daß sie entsprechend der kinetischen und der potentiellen Energie aus zwei Teilen besteht, von denen der eine nur von den p, der andere nur von den q abhängt. Zunächst sind gemäß der Multiplikationsvorschrift (4) nur solche Matrixfunktionen definiert, die als Potenzreihen der p und q (mit positiven und negativen Potenzen) geschrieben werden können. Für diesen Fall haben Born, Jordan und Heisenberg gezeigt, daß die Grundgesetze (I), (II) und (III) solche Matrixrelationen zur Folge haben, die den Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik vollkommen analog sind und bei sinngemäßer Definition der auf der rechten Seite auftretenden partiellen Differentialquotienten geschrieben werden können:

$$\dot{q}_\varrho = \frac{\partial H(p, q)}{\partial p_\varrho}, \quad \dot{p}_\varrho = -\frac{\partial H(p, q)}{\partial q_\varrho}, \tag{8}$$

Es sei noch hervorgehoben, daß die Reihenfolge, in welcher in den Matrizen die stationären Zustände des betrachteten Systems angeordnet werden, gleichgültig ist und der Begriff „Quantenzahl“ in der neuen Theorie in die Grundgesetze nicht eingeht. Im Gegensatz zu der bisherigen Theorie sind ferner in der neuen Theorie die Werte der Über-

[1]) H. A. Kramers, Physica 5, 369, 1925.

gangswahrscheinlichkeiten auch für kleine Quantenzahlen im Prinzip quantitativ bestimmt.

§ 2. Allgemeine Übersicht über Methoden und Ergebnisse der folgenden Berechnungen. In der vorliegenden Arbeit haben wir es uns zur Aufgabe gestellt, die neue Theorie auf ein Atom mit einem einzigen Elektron anzuwenden. Jedoch ist es uns noch nicht gelungen, alle auf ein solches wasserstoffähnliches Atom bezüglichen Folgerungen aus den Grundgesetzen der neuen Theorie zu entwickeln, insbesondere wurde die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten von wasserstoffähnlichen Spektren noch nicht versucht, sondern es wurde nur die Berechnung der Energiewerte der stationären Zustände des Wasserstoffatoms im ungestörten Falle sowie bei Anwesenheit von äußeren elektrischen und magnetischen Feldern (unter Elimination der Übergangswahrscheinlichkeiten) durchgeführt. Die relativistischen Korrektionsglieder blieben zunächst außer Betracht. Als Resultat ergaben sich die Balmerterme sowie der Starkeffekt im Einklang mit der Erfahrung. Es fallen ferner die Schwierigkeiten fort, die infolge zusätzlicher Verbote von singulären Bewegungen, bei denen das Elektron dem Kern beliebig nahe kommt, in der bisherigen Theorie auftraten und sich besonders im Falle gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder bemerkbar machten. Es mögen daher diese Schwierigkeiten hier näher erläutert werden.

Wir gehen zunächst aus vom Falle paralleler elektrischer und magnetischer Felder. Sind e und m_0 Ladung und Masse des Elektrons, Ze die Kernladung, a die Halbachse der Bahn, F und H die Feldstärken des elektrischen und magnetischen Feldes, so ist die Larmorfrequenz

$$o_H = \frac{e H}{4 \pi m_0 c}, \tag{9}$$

die säkulare Starkeffektfrequenz o_F gegeben durch

$$o_F = \frac{3}{4 \pi} \sqrt{\frac{a}{Z m_0}} F = \frac{3}{2} e F \frac{a_1}{h} n, \tag{10}$$

wenn

$$a_1 = \frac{h^2}{4 \pi^2 Z e^2 m_0}$$

den Radius der einquantigen Kreisbahn des Atoms bedeutet. Im Felde treten dann die beiden Quantenbedingungen hinzu, welche die Projektion z des Abstandes des elektrischen Mittelpunkts der Bahn vom Kern auf die Feldrichtung gemäß

$$z = \frac{3}{2} a \frac{s}{n} \tag{11}$$

und das Impulsmoment P_z parallel zum Felde gemäß

$$P_z = m \frac{h}{2\pi} \tag{12}$$

festlegen. Bei gegebenem n und $|m| \leqq n$ durchläuft dabei, von Zusatzverboten zunächst abgesehen, die Starkeffektquantenzahl s die symmetrisch zu Null liegenden, in Schritten von zwei Einheiten aufeinanderfolgenden Werte [1])

$$\begin{gathered} s = -(n-|m|), \quad -(n-|m|-2), \ldots \\ (n-|m|-2), \quad n-|m|, \quad \text{wobei} \quad |m| \leqq n. \end{gathered} \tag{13}$$

Die zusätzliche Energie im Felde ist dann gegeben durch

$$E_1 = (s o_F + m o_H) h. \tag{14}$$

Für die Verallgemeinerung auf den Fall gekreuzter Felder ist es zweckmäßig, an Stelle von o_F und o_H die Frequenzen

$$\omega_1 = o_H + o_F, \quad \omega_2 = |o_H - o_F|$$

einzuführen. Es ist dann (13) und (14) gleichbedeutend mit

$$E_1 = \left(\frac{n}{2} - n_1\right) \omega_1 h + \left(\frac{n}{2} - n_2\right) \omega_2 h, \tag{15}$$

worin

$$0 \leqq n_1 \leqq n, \quad 0 \leqq n_2 \leqq n. \tag{16}$$

Da ω_1 und ω_2 stets als positive Größen definiert werden, so daß

$$\omega_2 = o_H - o_F \quad \text{für} \quad o_H > o_F,$$
$$\omega_2 = o_F - o_H \quad \text{für} \quad o_H > o_F,$$

ist der Zusammenhang der Zahlen s und m mit den Zahlen n_1 und n_2 beschrieben durch

$$\left.\begin{aligned} m &= n - (n_1 + n_2), \quad & s &= n_2 - n_1 \quad \text{für} \quad o_H > o_F, \\ m &= n_2 - n_1, & s &= n - (n_1 + n_2) \quad \text{für} \quad o_H < o_F \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

(im Falle $o_H = o_F$ wird $\omega_2 = 0$ und das System ist entartet).

Im allgemeinen Falle gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder bleibt nun gemäß den Resultaten von Klein [2]) und Lenz [3]) der

[1]) Dies folgt unter anderem aus dem Zusammenhang von s und n mit den Quantenzahlen n_ξ, n_η der parabolischen Koordinaten ξ, η gemäß

$$n = n_\xi + n_\eta + |m|, \quad s = n_\xi - n_\eta,$$
$$0 \leq n_\xi \leq n, \quad 0 \leq n_\eta \leq n.$$

[2]) O. Klein, ZS. f. Phys. **22**, 109, 1924.

[3]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **24**, 197, 1924. Die in dieser Arbeit mit n_1 und n_2 bezeichneten Zahlen sind für ungerades n nicht ganz, sondern laufen (falls man sich an die Quantenregeln für Periodizitätssysteme hält) in Schritten von einer Einheit von $-\frac{n}{2}$ bis $\frac{n}{2}$, die Grenzen eingeschlossen.

Ausdruck (15) für die Störungsenergie in den Quantenzuständen des Systems bestehen, wenn die Frequenzen ω_1 und ω_2 folgendermaßen definiert werden. Es seien jetzt o_F und o_H Vektoren parallel zu den Richtungen des äußeren elektrischen bzw. magnetischen Feldes, deren Beträge mit den säkularen Frequenzen (10) bzw. (9) übereinstimmen, welche jedes dieser Felder allein hervorrufen würde. Dann addiere und subtrahiere man o_F und o_H vektoriell und bilde die Beträge der resultierenden Vektoren. Auf diese Weise erhält man

$$\omega_1 = |o_H + o_F|, \quad \omega_2 = |o_H - o_F|. \tag{18}$$

Für parallele elektrische und magnetische Felder stimmt dies mit der früheren Vorschrift überein.

Dieses Resultat bringt nun beträchtliche Schwierigkeiten mit sich, wenn man es in Beziehung bringt mit dem Ausschluß derjenigen Bahnen, bei welchen das Elektron in den Kern fällt oder diesem im Laufe seiner Bewegung beliebig nahe kommt. Das erste derartige Zusatzverbot trat bereits in der Sommerfeldschen Theorie der relativistischen Feinstruktur auf, wo die Zustände mit verschwindender Impulsquantenzahl k, bei denen das Elektron auf einer durch den Kern gehenden Geraden hin und her pendeln würde, als zu stationären Zuständen ungeeignet ausgeschlossen werden mußten:

$$k \neq 0. \tag{19}$$

Im Falle des Starkeffekts entspricht der Wert $|s| = n$ der Starkeffektquantenzahl ebenfalls solchen geradlinigen Pendelbahnen und es kann als empirisch sicher gelten, daß er in Wahrheit nicht auftritt:

$$|s| \neq n. \tag{20}$$

Allgemein zeigte Bohr durch einen Vergleich der Anzahl der stationären Zustände der relativistischen Feinstruktur in schwachen achsensymmetrischen Kraftfeldern mit derjenigen beim Starkeffekt, daß infolge des Zusatzverbotes (19) in achsensymmetrischen Kraftfeldern stets auch alle Bahnen mit $m = 0$ ausgeschlossen werden müssen, bei denen übrigens im Falle des Starkeffektes das Elektron dem Kern beliebig nahe kommt:

$$m \neq 0. \tag{20'}$$

Es ist (20) in (20′) als Spezialfall enthalten, da gemäß (13) für $s = n$ die Zahl m nur den Wert Null zur Verfügung hat. In gekreuzten Feldern ist es nun möglich, als stationäre Zustände zugelassene Bahnen in gemäß (20) oder (20′) ausgeschlossene Bahnen stetig überzuführen. Man braucht hierzu nur folgenden adiabatischen Prozeß auszuführen. Es seien zunächst die beiden Felder parallel und es sei o_H von o_F ver-

schieden, etwa $o_H > o_F$. Nachdem man die Richtungen der Felder gegeneinander langsam verdreht hat, vermindere man die Intensität des Magnetfeldes so lange, bis $|o_H| < |o_F|$ geworden ist; endlich richte man die Felder wieder parallel. Bei diesem Prozeß bleiben gemäß (18) ω_1 und ω_2 stets von Null verschieden, die Quantenzahlen n_1 und n_2 behalten daher stets denselben Wert. Da nun vor dem Prozeß $o_H > o_F$, nach dem Prozeß $o_H < o_F$ gilt, ist zufolge von (17) das Resultat des Prozesses dieses, daß solche Zustände ineinander übergeführt werden, bei denen die Werte der elektrischen Quantenzahl s und der magnetischen Quantenzahl m miteinander vertauscht sind. Insbesondere wird die Pendelbahn $s = n$, $m = 0$ in die zum Felde senkrecht stehende Kreisbahn $s = 0$, $m = n$ übergeführt. Es zeigt sich also, daß die Zusatzverbote, denen zufolge die geradlinigen Pendelbahnen auszuschließen sind, innerhalb des Rahmens der Quantentheorie mehrfach periodischer Systeme nicht widerspruchsfrei durchgeführt werden können.

Die im folgenden durchgeführte Rechnung zeigt nun (§ 5), daß in der neuen Quantenmechanik, in die eine Veranschaulichung der stationären Zustände durch bestimmte Elektronenbahnen nicht eingeführt wird, besondere Zusatzverbote überflüssig werden und die geschilderten Schwierigkeiten von selbst fortfallen. Es ergeben sich nämlich zum n-quantigen Zustand des ungestörten Atoms mit der Energie

$$E_n = -\frac{R h Z^2}{n^2} \tag{21}$$

(R = Rydbergkonstante) in äußeren parallelen bzw. gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern wieder die Werte (14) bzw. (15) der Zusatzenergie, worin o_H und o_F wieder durch (9) und (10), ferner ω_1 und ω_2 durch (18) gegeben sind. In den Formeln (13), (16) und (17) ist jedoch gemäß der neuen Mechanik n stets durch

$$n^* = n - 1 \tag{22}$$

zu ersetzen, welche Zahl jetzt als Maximum der Werte von s, m und n_1, n_2 fungiert, so daß nunmehr gilt:

$$\left.\begin{aligned} s = -(n^* - |m|),\quad -(n^* - |m| - 2),\ \ldots\ (n^* - |m| - 2),\\ n^* - |m|,\quad \text{mit}\quad |m| \leqq n^*, \end{aligned}\right\} \tag{13*}$$

$$0 \leqq n_1 \leqq n^*,\quad 0 \leqq n_2 \leqq n^*, \tag{16*}$$

$$\left.\begin{aligned} m &= n^* - (n_1 + n_2), & s &= n_2 - n_1, & \text{für}\quad o_H > o_F,\\ m &= n_2 - n_1, & s &= n^* - (n_1 + n_2), & \text{für}\quad o_H < o_F. \end{aligned}\right\} \tag{17*}$$

Insbesondere folgt für den Starkeffekt gemäß (10) und (14)

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= \tfrac{3}{2} e F a_1 n s \\ 0 &\leqq s \leqq n^* \end{aligned}\right\} \quad \text{mit} \tag{23}$$

wie es die Erfahrung verlangt. Man sieht ferner, daß die Wertemannigfaltigkeit der Zahlen m und s nunmehr vollkommen symmetrisch ist, wie es der angegebene adiabatische Prozeß in gekreuzten Feldern erfordert.

Bei Aufhebung der Entartung des ungestörten Atoms durch ein zusätzliches Zentralkraftfeld (wie es z. B. durch die Relativitätskorrektionen geliefert wird) und ein äußeres Magnetfeld zerfällt der n-quantige Zustand des Atoms mit der Energie (21) gemäß der neuen Quantenmechanik in Zustände, die durch Quantenzahlen k und m klassifiziert werden können, welche den bekannten Auswahlregeln

$$\Delta k = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \quad \pm 1$$

genügen. Die ganze Zahl m bestimmt wieder gemäß (12) die Impulskomponente des Atoms parallel dem Felde, während der den Wert der Störungsenergie des Zentralfeldes bestimmenden Zahl k keine so unmittelbare dynamische Bedeutung zukommt. Sie nimmt beim n-quantigen Zustand $n - 1$ aufeinanderfolgende Werte an, die sich je um eine Einheit unterscheiden, so daß sich jedenfalls die Anzahl der Feinstrukturniveaus richtig ergibt, ohne daß Zusatzverbote eingeführt werden (über ihre Energiewerte kann noch nichts ausgesagt werden). Wir wollen die Quantenzahl k speziell so normieren, daß im äußeren Magnetfeld die Quantenzahl m für jeden durch n und k charakterisierten Zustand die (ganzzahligen) Werte annimmt:

$$-k \leqq m \leqq k. \tag{24}$$

Die so normierte Zahl k kann im n-quantigen Zustand die Werte

$$k = 0, 1, 2, \ldots, n^* \tag{25}$$

annehmen. Zwischen den durch (24) und (25) und den durch (13*) klassifizierten Zuständen kann eine eindeutige Zuordnung hergestellt werden. Das Gewicht des n-quantigen Zustandes ist (in jedem Falle) gleich n^2.

Die angegebene, aus der neuen Theorie sich ergebende Termmannigfaltigkeit des Wasserstoffatoms in äußeren Feldern hat insbesondere zur Folge, daß im Normalzustand dieses Atoms, wo $n = 1$, $n^* = 0$ ist, die Quantenzahl m keinen anderen Wert als $m = 0$ annehmen kann, dieser Zustand also unmagnetisch ist. Diese Folgerung wird namentlich in Analogie zu dem Verhalten der Alkaliatome befremdlich erscheinen.

In diesem Zusammenhang ist zu betonen, daß die jetzige Fassung der neuen Quantenmechanik vom anomalen Zeemaneffekt (Versagen des Larmortheorems) anscheinend noch nicht Rechenschaft gibt und daß daher noch Modifikationen derselben erforderlich sein dürften. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese Modifikationen der Theorie bereits bei Atomen mit einem einzigen Elektron in Erscheinung treten werden. Auf diese Fragen kommen wir am Schlusse dieser Arbeit zurück (§ 6).

Was die im folgenden benutzte Methode zur Lösung der Matrixgleichungen der neuen Theorie im Falle eines Atoms mit einem Elektron betrifft, so müssen zunächst im folgenden § 3 die nötigen Rechenregeln für das gleichzeitige Operieren mit den Matrizen x, y, z der kartesischen Koordinaten des Elektrons (zu einer Vektormatrix $\mathfrak{r}$ zusammengefaßt) und der Matrix r des Betrages des Radiusvektors sowie ihrer zeitlichen Ableitungen entwickelt werden. Die jetzt bekannte Fassung der Gesetze der neuen Quantenmechanik nötigt dazu, die Einführung des Polarwinkels φ zu vermeiden. Da dieser nicht innerhalb endlicher Grenzen verbleibt, kann er nämlich formal nicht in der Weise als Matrix dargestellt werden wie die erstgenannten Koordinaten, die in der klassischen Mechanik Librationen vollführen.

Aus eben diesem Grunde erweist sich folgende bei Coulombschen Kräften anwendbare spezielle Intergrationsmethode der klassischen Mechanik, die bereits von Lenz[1]) herangezogen wurde, als zur Übertragung in die neue Quantenmechanik besonders geeignet. Bedeutet

$$\mathfrak{P} = m_0 [\mathfrak{r}\, \mathfrak{v}] \tag{26}$$

den zeitlich konstanten Drehimpuls des Elektrons um den Kern,

$$\mathfrak{p} = m_0 \mathfrak{v}$$

den Linearimpuls, so läßt sich aus den Bewegungsgleichungen in der klassischen Mechanik direkt zeigen, daß der Vektor

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{Z e^2 m_0} [\mathfrak{P}\, \mathfrak{p}] + \frac{\mathfrak{r}}{r} \tag{27}$$

zeitlich konstant ist. Durch skalare Multiplikation mit $\mathfrak{r}$ folgt hieraus

$$(\mathfrak{A}\, \mathfrak{r}) = -\frac{1}{Z e^2 m_0} \mathfrak{P}^2 + r. \tag{28}$$

[1]) ZS. f. Phys., l. c.

Dies ist die Gleichung eines Kegelschnittes, und man kann hieraus sehen, daß $\mathfrak{A}$ die Richtung vom Kern zum Aphel der Ellipse und den Betrag ihrer numerischen Exzentrizität hat. Durch Quadrieren von (27) folgt

$$1 - \mathfrak{A}^2 = -\frac{2E}{m_0 Z^2 e^4} \mathfrak{P}^2, \tag{29}$$

worin E die Energie bedeutet.

In § 4 wird gezeigt, daß auch in der neuen Mechanik analog zu (27) eine zeitlich konstante Vektormatrix $\mathfrak{A}$ eingeführt werden kann, für welche zusammen mit der ebenfalls zeitlich konstanten Vektormatrix $\mathfrak{P}$ des Drehimpulses zu (28) und (29) analoge Relationen gelten. Indem man noch die der neuen Mechanik eigentümlichen Quantenbedingungen (II) und die in § 3 entwickelten Beziehungen heranzieht, gelangt man zu einem System von Matrixgleichungen, in welchen nur mehr die zeitlich konstanten Matrizen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{P}$ und E vorkommen, die Koordinaten (d. h. die Übergangswahrscheinlichkeiten) jedoch eliminiert sind. Die Auflösung dieser letzteren Gleichungen, die mit elementaren Methoden gelingt (§ 5), führt dann zu den bereits hier diskutierten Resultaten.

§ 3. Regeln für das Rechnen mit der Matrix des Radiusvektors. Impulssatz für Zentralkräfte. Wir beginnen damit, die Regeln für das gleichzeitige Rechnen mit den Matrizen x, y, z der kartesischen Koordinaten, welche die Komponenten der Vektormatrix $\mathfrak{r}$ bilden, und der Matrix r des Betrages des Radiusvektors zu entwickeln. Diese muß offenbar der Relation genügen

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2. \tag{30}$$

Die Quantenregeln (II) enthalten neben der Vertauschbarkeit von x und y, sowie der von $x, \dot{y}$ und von $\dot{x}, \dot{y}$ (und entsprechend bei den übrigen Koordinaten)

$$xy = yx, \ldots; \quad x\dot{y} = \dot{y}x, \ldots; \quad \dot{x}\dot{y} = \dot{y}\dot{x}, \ldots \tag{31a}$$

die Relationen

$$p_x x - x p_x = \frac{h}{2\pi i} \cdot 1, \ldots \tag{31b}$$

($p_x = m\dot{x}$ bedeutet die x-Komponente des linearen Impulses $\mathfrak{p} = m\mathfrak{v}$ einer Vektormatrix mit den Komponenten p_x, p_y, p_z). Hier und im folgenden soll stets ... das Gelten von analogen Gleichungen für die übrigen Koordinaten andeuten, die aus der angeschriebenen Gleichung durch zyklische Vertauschung der Koordinaten hervorgehen.

Diese Regeln können bei Heranziehung der Matrix r durch die folgenden zusätzlichen Relationen erweitert werden. Es ist erstens auch r mit x, y, z vertauschbar, oder als Vektorgleichung geschrieben

$$r\mathfrak{r} = \mathfrak{r}r. \tag{32}$$

Es gilt zweitens für eine beliebige rationale Funktion f von r, x, y, z die Relation

$$p_x f - f p_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial f}{\partial x}, \ldots \tag{33}$$

insbesondere für $f = r$:

$$\mathfrak{p}r - r\mathfrak{p} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\mathfrak{r}}{r}. \tag{34}$$

Aus (31) und (34) folgt umgekehrt allgemein (33) für jede durch Reihen nach positiven und negativen Potenzen von x, y, z und r darstellbare Funktion, wie man durch vollständige Induktion leicht zeigt; auch ist diese Relation (34) mit (30) im Einklang. Das Bestehen der Relationen (32) und (33) muß deshalb notwendig gefordert werden, damit aus dem Energiesatz

$$\frac{m}{2}\mathfrak{v}^2 + F(x, y, z, r) = E \text{ (Diagonalmatrix)} \tag{35}$$

(wir nehmen hier der Einfachheit halber nur ein einziges Teilchen als vorhanden an) und der Frequenzbedingung, die für jede Größe Φ die Gleichung

$$E\Phi - \Phi E = \frac{h}{2\pi i}\dot{\Phi}$$

zur Folge hat, die Bewegungsgleichungen

$$\frac{d p_x}{d t} = -\frac{\partial F}{\partial x}, \ldots \tag{36}$$

hervorgehen. Wir postulieren hier also die Existenz einer Matrix r, die den Relationen (30), (32), (34) genügt.

Nun führen wir eine Vektormatrix $\mathfrak{P}$ ein, die dem Drehimpuls des Teilchens um den Ursprung entspricht. Zunächst bemerken wir, daß wir im folgenden unter dem skalaren Produkt zweier Vektormatrizen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$, wie in der gewöhnlichen Vektorrechnung den Ausdruck

$$(\mathfrak{A}\mathfrak{B}) = \mathfrak{A}_x\mathfrak{B}_x + \mathfrak{A}_y\mathfrak{B}_y + \mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_z,$$

unter ihrem Vektorprodukt $[\mathfrak{A}\mathfrak{B}]$ eine neue Vektormatrix mit den Komponenten

$$[\mathfrak{A}\mathfrak{B}]_x = \mathfrak{A}_y\mathfrak{B}_z - \mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_y, \ldots \tag{37}$$

verstehen wollen. Es ist hierin im allgemeinen auf die Reihenfolge der Multiplikation von $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ zu achten: Die Ausdrücke $(\mathfrak{A}\mathfrak{B}) - (\mathfrak{B}\mathfrak{A})$ und $[\mathfrak{A}\mathfrak{B}] + [\mathfrak{B}\mathfrak{A}]$ verschwinden hier wegen der Ungültigkeit des kommutativen Multiplikationsgesetzes im allgemeinen nicht, auch ist das Vektorprodukt $[\mathfrak{A}\mathfrak{A}]$ einer Matrix $\mathfrak{A}$ mit sich selbst mit den Komponenten

$$[\mathfrak{A}\mathfrak{A}]_x = \mathfrak{A}_y \mathfrak{A}_z - \mathfrak{A}_z \mathfrak{A}_y, \ldots \tag{37'}$$

im allgemeinen von Null verschieden. Bilden wir jedoch speziell das Vektorprodukt $[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]$, so fällt es mit $-[\mathfrak{v}\mathfrak{r}]$ wegen der Vertauschbarkeit von x und $\dot{y}$ zusammen, und wir können die Vektormatrix

$$\mathfrak{P} = m[\mathfrak{r}\mathfrak{v}] = -m[\mathfrak{v}\mathfrak{r}] \tag{38}$$

als Drehimpuls des Teilchens definieren.

Diese genügt folgenden Vertauschungsregeln, die eine unmittelbare Folge von (31a) und (31b) sind:

$$\left.\begin{array}{c} x P_x = P_x x, \ldots; \quad x P_y - P_y x = P_x y - y P_x = -\frac{h}{2\pi i} z, \ldots \\ (\mathfrak{r}\mathfrak{P}) = (\mathfrak{P}\mathfrak{r}) = 0 \end{array}\right\} \tag{39}$$

ebenso

$$\left.\begin{array}{c} p_x P_x = P_x p_x, \ldots; \\ p_x P_y - P_y p_x = P_x p_y - p_y P_x = -\frac{h}{2\pi i} p_z, \ldots \\ (\mathfrak{P}\mathfrak{p}) = (\mathfrak{p}\mathfrak{P}) = 0 \end{array}\right\} \tag{40}$$

Hieraus folgt weiter, daß $v^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2$ mit P_x, P_y, P_z vertauschbar ist [1]):

$$v^2 \mathfrak{P} = \mathfrak{P} v^2, \tag{41}$$

ferner folgt aus (34) die Vertauschbarkeit von r mit P_x, P_y, P_z:

$$r\mathfrak{P} = \mathfrak{P} r, \tag{42}$$

es ist daher auch jede Funktion $F(r)$ von r allein mit $\mathfrak{P}$ vertauschbar. Hat man es mit einer Zentralkraft zu tun, wo die potentielle Energie allein von r abhängt:

$$\frac{m}{2}\mathfrak{v}^2 + F(r) = E \text{ (Diagonalmatrix)}, \tag{35'}$$

so ist demnach

$$E\mathfrak{P} = \mathfrak{P}E,$$

das heißt die Vektormatrix $\mathfrak{P}$ ist zeitlich konstant (Drehimpulsintegral).

[1]) Man beachte die Identität $a^2 b - b a^2 \equiv a(ab - ba) + (ab - ba)a$.

Für das Vektorprodukt von $\mathfrak{P}$ mit sich selbst [vgl. (37')] findet man leicht die später heranzuziehende Relation [1])

$$[\mathfrak{P}\,\mathfrak{P}] = -\frac{h}{2\pi i}\mathfrak{P}. \tag{43}$$

Z. B. erhält man gemäß (39) und (40) für die z-Komponente von $[\mathfrak{P}\,\mathfrak{P}]$:

$$\begin{aligned} P_x P_y - P_y P_x &= P_x(z p_x - x p_z) - (z p_x - x p_z) P_x \\ &= (P_x z - z P_x) p_x - x (P_x p_z - p_z P_x) \\ &= \frac{h}{2\pi i}(y p_x - x p_y) = -\frac{h}{2\pi i} P_z. \end{aligned}$$

Wir können nunmehr den radialen Impuls

$$p_r = m \dot{r}$$

berechnen. Dieser ist nämlich gleich

$$\begin{aligned} p_r = \frac{2\pi i}{h} m (E r - r E) &= \frac{2\pi i}{h}\cdot\frac{1}{2}[(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) r - r(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)] \\ &= \frac{2\pi i}{h}\cdot\frac{1}{2}[p_x(p_x r - r p_x) + p_y(p_y r - r p_y) + p_z(p_z r - r p_z) \\ &\quad + (p_x r - r p_x) p_x + (p_y r - r p_y) p_y + (p_z r - r p_z) p_z], \end{aligned}$$

also mit Rücksicht auf (34):

$$p_r = \frac{1}{2}\left[\left(\mathfrak{p}\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) + \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{p}\right)\right]. \tag{44}$$

Nun ist nach (33)

$$\left(\mathfrak{p}\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) - \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{p}\right) = \frac{h}{2\pi i}\operatorname{div}\frac{\mathfrak{r}}{r} = \frac{h}{2\pi i}\frac{2}{r},$$

so daß man (44) auch schreiben kann

$$p_r = (\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})\frac{1}{r} - \frac{h}{2\pi i}\frac{1}{r} = \frac{1}{r}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}) + \frac{h}{2\pi i}\frac{1}{r}. \tag{44'}$$

Durch Multiplikation mit r ergibt sich daraus erstens die Relation

$$p_r r + r p_r = (\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}) + (\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}), \tag{45}$$

die auch direkt aus (30) durch Differentiation nach der Zeit hervorgeht, und ferner

$$p_r r - r p_r = (\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}) - (\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}) - \frac{h}{2\pi i}\cdot 2.$$

Die Bedeutung von $(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}) - (\mathfrak{r}\,\mathfrak{p})$ ist nun

$$(p_x x - x p_x) + (p_y y - y p_y) + (p_z z - z p_z),$$

[1]) Vgl. „Quantenmech. II", S. 597, Gl. (3). Die dort mit M_x, M_y, M_z bezeichneten Größen entsprechen den negativen Drehimpulskomponenten.

und jeder der eingeklammerten Ausdrücke hat nach (31b) den Wert

$$\frac{h}{2\pi i}\cdot 1.$$

Daher wird im ganzen

$$p_r r - r p_r = \frac{h}{2\pi i}\cdot 1. \tag{46}$$

Wir berechnen endlich noch für die folgende Anwendung die zeitliche Änderung von $\frac{\mathfrak{r}}{r}$. Man hat z. B. für die x-Komponente mit Rücksicht auf (34)

$$\frac{d}{dt}\frac{x}{r} = \frac{2\pi i}{h}\left(E\frac{x}{r} - \frac{x}{r}E\right) = \frac{2\pi i}{h}\frac{1}{2m}\left(\mathfrak{p}^2\frac{x}{r} - \frac{x}{r}\mathfrak{p}^2\right)$$

$$= \frac{2\pi i}{h}\frac{1}{2m}\left\{\mathfrak{p}\left(\mathfrak{p}\frac{x}{r} - \frac{x}{r}\mathfrak{p}\right) + \left(\mathfrak{p}\frac{x}{r} - \frac{x}{r}\mathfrak{p}\right)\mathfrak{p}\right\}$$

$$= \frac{1}{2m}\left\{\left(p_x\frac{y^2+z^2}{r^3} - p_y\frac{xy}{r^3} - p_z\frac{xz}{r^3}\right)\right.$$

$$\left. + \left(\frac{y^2+z^2}{r^3}p_x - \frac{xy}{r^3}p_y - \frac{xz}{r^3}p_z\right)\right\}$$

$$= \frac{1}{2m}\left\{\left(P_y\frac{z}{r^3} - P_z\frac{y}{r^3}\right) + \left(\frac{z}{r^3}P_y - \frac{y}{r^3}P_z\right)\right\}.$$

Also allgemein

$$\frac{d}{dt}\frac{\mathfrak{r}}{r} = \frac{1}{2m}\left\{\left[\mathfrak{P}\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\right] - \left[\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\mathfrak{P}\right]\right\}. \tag{47}$$

§ 4. **Einführung der zeitlich konstanten Vektormatrix $\mathfrak{A}$ bei Coulombscher Kraft. Elimination der Koordinaten.** Gehen wir nun zur Betrachtung eines Atoms mit einem Elektron der Masse m_0 und der Ladung $-e$ über, das vom festen Kern der Ladung $+Ze$ mit Coulombschen Kräften angezogen wird. Für die Hamiltonsche Funktion haben wir hier anzusetzen

$$\frac{1}{2m_0}\mathfrak{p}^2 - \frac{Ze^2}{r} = E \text{ (Diagonalmatrix)}, \tag{48}$$

d. h. es ist in (35′) speziell

$$F(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

zu setzen. Die aus dem Energiesatz mittels der Quantenregeln abzuleitenden Bewegungsgleichungen (36) lauten hier analog zur klassischen Mechanik

$$\dot{\mathfrak{p}} = m_0\ddot{\mathfrak{r}} = -\frac{Ze^2}{r^3}\mathfrak{r}. \tag{49}$$

Analog zur klassischen Mechanik [vgl. (27)] folgt daher gemäß (47), daß die durch

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{Z e^2 m_0} \frac{1}{2} \left\{ \left[\mathfrak{P} \mathfrak{p}\right] - \left[\mathfrak{p} \mathfrak{P}\right] \right\} + \frac{\mathfrak{r}}{r} \tag{50}$$

definierte Vektormatrix $\mathfrak{A}$ im speziellen Falle eines Coulombschen Kraftfeldes zeitlich konstant ist. Gemäß (40) kann man auch schreiben

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{Z e^2 m_0} \left\{ \left[\mathfrak{P} \mathfrak{p}\right] + \frac{h}{2\pi i} \mathfrak{p} \right\} + \frac{\mathfrak{r}}{r}$$

$$= -\frac{1}{Z e^2 m_0} \left\{ \left[\mathfrak{p} \mathfrak{P}\right] + \frac{h}{2\pi i} \mathfrak{p} \right\} + \frac{\mathfrak{r}}{r}. \tag{51'}$$

Die weiteren Rechnungen sind ganz elementar mit Zuhilfenahme der im vorigen Paragraphen zusammengestellten Regeln auszuführen. Zunächst erhält man analog zur Kegelschnittgleichung (28) der klassischen Mechanik die Beziehung

$$\frac{1}{2}\left[(\mathfrak{A}\mathfrak{r}) + (\mathfrak{r}\mathfrak{A})\right] = -\frac{1}{Z e^2 m_0}\left[\mathfrak{P}^2 + \frac{3}{2}\frac{h^2}{4\pi^2}\right] + r, \tag{51}$$

ferner die Vertauschungsregel

$$\frac{1}{2}\left([\mathfrak{A}\mathfrak{r}] + [\mathfrak{r}\mathfrak{A}]\right) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{3}{2}\frac{1}{Z e^2 m_0}\mathfrak{P}. \tag{52}$$

Weiter erweisen sich folgende Relationen als gültig, in denen die Koordinaten x, y, z, r gänzlich eliminiert sind und in die allein die zeitlich konstanten Matrizen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{P}$ und E eingehen:

$$[\mathfrak{P}\mathfrak{P}] = -\frac{h}{2\pi i}\mathfrak{P}. \tag{I}$$

$$\left.\begin{array}{l} A_x P_x = P_x A_x, \ldots, \\ A_x P_y - P_y A_x = P_x A_y - A_y P_x = -\frac{h}{2\pi i} A_z, \ldots, \\ (\mathfrak{A}\mathfrak{P}) = (\mathfrak{P}\mathfrak{A}) = 0 \end{array}\right| \tag{II}$$

$$[\mathfrak{A}\mathfrak{A}] = \frac{h}{2\pi i}\frac{2}{m_0 Z^2 e^4} E\mathfrak{P}. \tag{III}$$

$$1 - \mathfrak{A}^2 = -\frac{2}{m_0 Z^2 e^4} E\left(\mathfrak{P}^2 + \frac{h^2}{4\pi^2}\right). \tag{IV}$$

Die Gleichung (I) ist identisch mit der Gleichung (43) des vorigen Abschnittes, (II) ist analog gebaut wie (39), (IV) ist analog der Gleichung (29) der klassischen Mechanik, jedoch ist das Auftreten des Zusatzgliedes $\frac{h^2}{4\pi^2}$ [ebenso das Zusatzglied $\frac{3}{2}\frac{h^2}{4\pi^2}$ in (51)] für die neue Mechanik charakteristisch.

Aus der Existenz der zeitlich konstanten Vektormatrix $\mathfrak{A}$ ist zu schließen, daß das Atom mit einem einzigen Elektron (ebenso wie die Keplerbewegung in der klassischen Mechanik), auch abgesehen von der räumlichen Orientierung des Atoms, ein entartetes System bildet. Es kann nämlich aus den hergeleiteten Relationen leicht gefolgert werden, daß $\mathfrak{A}\mathfrak{P}^2 - \mathfrak{P}^2\mathfrak{A}$ im allgemeinen nicht verschwinden kann; da andererseits $\mathfrak{A}E - E\mathfrak{A}$ verschwindet, kann zu einem bestimmten Wert der Energie E offenbar nicht nur ein einziger Wert von $\mathfrak{P}^2$ gehören, das System ist also in der Tat entartet.

Bei einem solchen System sind in der neuen Quantenmechanik, wie Born, Jordan und Heisenberg[1]) eingehend erörtert haben, die Amplituden der verschiedenen Partialschwingungen, die zu Übergängen zwischen Zuständen mit vorgegebenen Energiewerten gehören, aus den Gleichungen der Quantenmechanik nicht eindeutig festgelegt; auch brauchen zeitlich konstante Matrizen im allgemeinen keine Diagonalmatrizen zu sein, indem ihre Elemente an solchen Plätzen (n, m) von Null verschieden sein können, denen eine verschwindende Frequenz $\nu_m^n = \frac{1}{h}(E_n - E_m) = 0$ entspricht. In unserem Falle gehört zu jedem Energiewert (zu jedem Wert der Hauptquantenzahl) eine Matrix, welche die zeitlich konstanten Teile einer Größe (z. B. x oder r) enthält und deren Grad (Anzahl der Zeilen oder Kolonnen) dem Gewicht des betreffenden Zustandes gleich ist. Diese Matrix, die aus der ursprünglichen Matrix durch Nullsetzen aller Elemente an Plätzen, die einem von einer Änderung des Energiewertes begleiteten Übergangsprozeß entsprechen, entsteht, nennen wir den zeitlichen Mittelwert der betreffenden Größe und bezeichnen ihn durch einen Querstrich (z. B. $\bar{x}$ oder $\bar{r}$).

Wenn auch bei einem entarteten System die einzelnen zur gleichen Frequenz ν_m^n gehörigen Partialschwingungen einer kinematischen Größe nicht eindeutig festgelegt sind, so gilt dies doch von den Energiewerten und statistischen Gewichten dieser Zustände[2]). Es müßte daher im Prinzip möglich sein, aus den Gleichungen (I) bis (IV) ohne nähere spezialisierende Annahmen über die Art der Lösung die Balmerterme und zugehörigen statistischen Gewichte herzuleiten. Dies ist uns jedoch leider nicht gelungen, und wir werden im folgenden einen abweichenden Weg zur Lösung dieser Gleichungen einschlagen, indem wir (auf ver-

---

[1]) Quantenmechanik II, Kap. 2, § 2.

[2]) Ebenda II, Kap. 2, § 2 und Kap. 3.

schiedene Weisen) zusätzliche Bedingungen einführen, welche die Lösung der Gleichungen (I) bis (IV) eindeutig machen.

Wird nämlich die Entartung durch ein zusätzliches Störfeld mit der Hamiltonschen Funktion H_1 aufgehoben, so muß, wie die Durchführung der Störungsrechnung nach Born, Jordan und Heisenberg[1]) zeigt, der über die ungestörte Bewegung erstreckte zeitliche Mittelwert $\bar{H}_1$ der Störungsfunktion eine Diagonalmatrix sein. In unserem Falle wird dieser Mittelwert im allgemeinen außer von der Energie E der ungestörten Bewegung noch von $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{A}$ abhängen.

Ist das Störfeld speziell eine zusätzliche nichtcoulombsche Zentralkraft, so wird ihr Mittelwert (außer von E) nur von $\mathfrak{P}^2$ abhängen, da hier ja keine Richtung im Raum ausgezeichnet ist. Ferner hängt die Störenergie eines Magnetfeldes in der z-Richtung nur von der Impulskomponente P_z parallel dem Feld ab. Wir erhalten daher durch die Forderung, daß $\mathfrak{P}^2$ und P_z Diagonalmatrizen sein sollen, eine spezielle Lösung der Gleichungen (I) bis (IV), die der relativistischen Feinstruktur und einem zusätzlichen schwachen Magnetfeld angepaßt ist. Dieser Fall wird im folgenden Paragraphen zunächst behandelt.

Ein zweiter Fall von besonderem Interesse ist der des Starkeffekts. Hier kommt es darauf an, daß die den elektrischen Mittelpunkt der Bahn darstellende zeitlich konstante Vektormatrix $\bar{\mathfrak{r}}$ eine Komponente $\bar{z}$ in der Feldrichtung (z-Richtung) besitzt, die eine Diagonalmatrix ist. Nun läßt sich aber zeigen, daß diese Matrix $\bar{\mathfrak{r}}$ mit der Matrix $\mathfrak{A}$ ebenso zusammenhängt wie in der klassischen Theorie, nämlich durch die Beziehung

$$\bar{\mathfrak{r}} = \frac{3}{2}\,\frac{Ze^2}{2|E|}\,\mathfrak{A} \tag{53}$$

(in der klassischen Theorie stellt $\frac{Ze^2}{2|E|}$ die große Halbachse a der Keplerellipse dar). Zunächst gelten nämlich für $\bar{\mathfrak{r}}$ und $\mathfrak{P}$ gemäß (39) und (II) dieselben Vertauschungsregeln wie für $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{P}$. Vergleicht man dann ferner (52) und (III), so ergeben sich für die Differenz $\bar{\mathfrak{r}} - \frac{3}{2}\frac{Ze^2}{2|E|}\mathfrak{A}$ außerdem noch die Beziehungen $\left[\mathfrak{A}, \bar{\mathfrak{r}} - \frac{3}{2}\frac{Ze^2}{2|E|}\mathfrak{A}\right] = 0.$ Wie die nähere Diskussion auf Grund der im folgenden Paragraphen abgeleiteten Lösungen der Gl. (I) bis (IV) zeigt, sind dies genügend viele homogene lineare Gleichungen, um auf das Verschwinden von $\bar{\mathfrak{r}} - \frac{3}{2}\frac{Ze^2}{2|E|}\mathfrak{A}$

[1]) Quantenmechanik II, Kap. 2, § 2 und Kap. 3.



schließen zu können. Nehmen wir zum elektrischen Feld in der z-Richtung noch ein paralleles Magnetfeld in derselben Richtung hinzu, so können wir gemäß (53) diesen Fall auch durch die Forderung charakterisieren, daß $\mathbf{A}_z$ und $\mathbf{P}_z$ Diagonalmatrizen sind.

Endlich behandeln wir im folgenden Paragraphen an letzter Stelle noch den Fall gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder, der, wie in § 2 näher erläutert wurde, im Hinblick auf die in der bisherigen Theorie auftretenden Zusatzverbote von singulären Bewegungen von besonderem Interesse ist.

§ 5. Auflösung der Gleichungen (I) bis (IV). Herleitung der Balmerterme.

a) $\mathbf{P}_z$ und $\mathfrak{P}^2$ sind Diagonalmatrizen.

Um für diesen zuerst zu behandelnden Fall, der der Aufhebung der Entartung durch ein zusätzliches Zentralfeld und ein schwaches Magnetfeld in der z-Richtung entspricht, zunächst die Gleichungen (I) und (II) zu befriedigen, mache man folgenden Ansatz. Bei einem vorgegebenen Wert von $\mathfrak{P}^2$ seien die möglichen Werte von $\mathbf{P}_z$ gegeben durch

$$\mathbf{P}_{z\,k,m}^{\;k,m} = m \frac{h}{2\pi}, \tag{54}$$

worin m von $-k$ bis $+k$ laufe:

$$-k \leqq m \leqq k. \tag{54'}$$

Ferner seien die Partialschwingungen von $\mathfrak{P}$, die zu einer Änderung von m um eine Einheit gehören, links- und rechtszirkular in der (x, y)-Ebene:

$$P_{y\,k,m\pm 1}^{\;k,m} = \pm i P_{x\,k,m\pm 1}^{\;k,m}. \tag{55}$$

Aus (I) folgt sodann

$$\left|P_{x\,k,m\mp 1}^{\;k,m}\right|^2 = \left|P_{y\,k,m\mp 1}^{\;k,m}\right|^2 = \frac{1}{4}\frac{h^2}{4\pi^2}[k(k+1) - m(m\mp 1)]$$

$$= \frac{1}{4}\frac{h^2}{4\pi^2}(k\pm m)(k+1\mp m). \tag{56}$$

$$(\mathfrak{P}^2)_{k,m}^{k,m} = \frac{h^2}{4\pi^2} k(k+1). \tag{57}$$

Weiter setze man für die Matrix $\mathfrak{A}$ entsprechend den Hönl-Kronigschen Formeln für die Intensität der Zeemankomponenten

$$A_{y\,k',m\pm 1}^{\;k,m} = \pm i A_{x\,k',m\pm 1}^{\;k,m} \quad (k' = k+1 \text{ oder } k-1), \tag{58}$$

$$\left| A_{x\,k,\,m\pm 1}^{\,k+1,\,m} \right|^2 = \left| A_{y\,k,\,m\pm 1}^{\,k+1,\,m} \right|^2 = \frac{1}{4}\, C_k^{k+1}\, (k \mp m)(k \mp m + 1); \qquad (59)$$

ersetzt man hierin m durch $m - 1$ bzw. $m + 1$, so folgt noch

$$\left| A_{x\,k+1,\,m\pm 1}^{\,k,\,m} \right|^2 = \left| A_{y\,k+1,\,m\pm 1}^{\,k,\,m} \right|^2$$

$$= \frac{1}{4}\, C_{k+1}^{k}\, (k \pm m + 1)(k \pm m + 2); \qquad (59\,\mathrm{a})$$

und schließlich gilt für $\boldsymbol{A}_z$:

$$\left| A_{z\,k,\,m}^{\,k+1,\,m} \right|^2 = C_k^{k+1} [(k+1)^2 - m^2]. \qquad (60)$$

Es bleibt hierin noch offen, ob m (also auch k) halb- oder ganzzahlig ist, ferner sind C_k^{k+1} zunächst noch unbestimmt bleibende Funktionen von k, die niemals negative Werte annehmen können und der Symmetrierelation

$$C_k^{k+1} = C_{k+1}^{k} \qquad (61)$$

genügen. Bezüglich der Vorzeichen von $\mathfrak{A}$ relativ zu denen von $\mathfrak{P}$ ist noch zu bemerken, daß, wenn $\boldsymbol{P}_x$ und $\boldsymbol{A}_z$ als positiv reell angenommen werden, $\boldsymbol{A}_x$ positiv oder negativ reell anzusetzen ist, je nachdem man es mit Übergängen zu tun hat, bei denen sich k und m im entgegengesetzten Sinne $\left[\text{wie bei } A_{x\,k+1,\,m-1}^{\,k,\,m} \text{ und } A_{x\,k-1,\,m+1}^{\,k,\,m}\right]$ oder im gleichen Sinne $\left[\text{wie bei } A_{x\,k+1,\,m+1}^{\,k,\,m} \text{ und } A_{x\,k-1,\,m-1}^{\,k,\,m}\right]$ ändern. Bei diesen Ansätzen sind, wie die Durchrechnung zeigt, die Gleichungen (I) und (II) des vorigen Paragraphen erfüllt. Überdies geht aus Überlegungen von Born, Jordan und Heisenberg[1]) hervor, daß auch umgekehrt unter der Voraussetzung, daß $\mathfrak{P}^2$ und $\boldsymbol{P}_z$ Diagonalmatrizen sind, die hier angenommenen Ausdrücke für $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{P}$ eine notwendige Folge von (I) und (II) sind.

Um nunmehr auch die Normierung von m und k sowie die Funktion C_{k+1}^{k} zu ermitteln, ziehen wir die Gleichung (III) des vorigen Paragraphen heran. Es genügt jedoch, allein die z-Komponente

$$\boldsymbol{A}_x \boldsymbol{A}_y - \boldsymbol{A}_y \boldsymbol{A}_x = \frac{h}{2\pi i}\, \frac{2}{m_0 Z^2 e^4}\, \boldsymbol{E}\, \boldsymbol{P}_z \qquad (62)$$

heranzuziehen. Bildet man nämlich den Ausdruck

$$\boldsymbol{P}_y(\boldsymbol{A}_x \boldsymbol{A}_y - \boldsymbol{A}_y \boldsymbol{A}_x) - (\boldsymbol{A}_x \boldsymbol{A}_y - \boldsymbol{A}_y \boldsymbol{A}_x)\boldsymbol{P}_y = \frac{h}{2\pi i}\, \frac{2}{m_0 Z^2 e^4}\, \boldsymbol{E}(\boldsymbol{P}_y \boldsymbol{P}_z - \boldsymbol{P}_z \boldsymbol{P}_y),$$

[1]) Quantenmechanik II, Kap. 4, § 1. Vgl. auch die Ausführungen über den Zeemaneffekt in Kap. 4, § 2.

so erhält man mit Benutzung von (I) und (II) eine Gleichung, die mit der x-Komponente von (III) übereinstimmt. Ebenso ist auch die y-Komponente von (III) eine Folge der z-Komponente dieser Vektorgleichung und der Gleichungen (I) und (II).

Bilden wir nun das am Platz k, m der Diagonalreihe stehende Element der Gleichung (62), so erhalten wir gemäß (58) und (59) für die linke Seite zunächst

$$(\mathfrak{A}_x \mathfrak{A}_y - \mathfrak{A}_y \mathfrak{A}_x)_{k,m}^{k,m} = 2i \left\{ \left| A_{x\,k+1,\,m-1}^{\;k,\,m} \right|^2 - \left| A_{x\,k+1,\,m+1}^{\;k,\,m} \right|^2 + \left| A_{x\,k-1,\,m-1}^{\;k,\,m} \right|^2 - \left| A_{x\,k-1,\,m+1}^{\;k,\,m} \right|^2 \right\}$$
$$= i\,m \left\{ -(2k+3)\, C_k^{k+1} + (2k-1)\, C_{k-1}^{k} \right\}.$$

Berücksichtigen wir noch, daß $\mathfrak{E}$ negatives Vorzeichen hat und führen wir die Rydbergkonstante

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m_0}{h^3} \tag{63}$$

und den Wert (54) von $\mathfrak{P}_z$ ein, so ergibt demnach (62) die Bedingung

$$m \left\{ -(2k+3)\, C_k^{k+1} + (2k-1)\, C_{k-1}^{k} \right\} = \frac{|E|}{R h Z^2}\, m. \tag{64}$$

Betrachten wir zunächst den kleinsten Wert von k, der bei gegebenem $|E|$ möglich ist. Für diesen fällt offenbar der Beitrag des Überganges $k \longrightarrow k-1$ auf der linken Seite fort, der Koeffizient von m auf der linken Seite wird daher sicher nicht positiv, während der Koeffizient von m auf der rechten Seite positiv ist. Die Gleichung (64) ist daher für den Minimalwert von k nur erfüllbar, wenn $m = 0$ ist. Das bedeutet aber nach (54), daß jener Minimalwert von k selbst verschwindet, da ja sonst m noch anderer Werte fähig ist. Es sind demnach k und m notwendig ganzzahlig und wir können für k die Werte ansetzen

$$k = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots\ n^*, \tag{65}$$

wenn die ganze Zahl n^* den Maximalwert von k bedeutet, der bei gegebenem $|E|$ erreicht wird.

Nunmehr folgt aus (64)

$$(2k-1)\, C_{k-1}^{k} - (2k+3)\, C_k^{k+1} = \frac{|E|}{R h Z^2} \quad \text{für } k = 1, \ldots n^* \tag{64'}$$

und es ist dabei überdies

$$C_{n^*}^{n^*+1} = 0 \tag{64''}$$

zu setzen, da für $k = n^*$ der Beitrag des Überganges $k+1 \longrightarrow k$ (zweites Glied) offenbar fortfällt. Man kann, beginnend mit $k = n^*$ und indem man k schrittweise abnehmen läßt, die Werte von

$$C_{n^*-1}^{n^*},\quad C_{n^*-2}^{n^*-1},\quad \ldots\; C_0^1$$

sukzessive aus (64′) berechnen. Das Ergebnis läßt sich in die Formel zusammenfassen

$$C_k^{k+1} = \frac{|E|}{RhZ^2}\,\frac{n^*(n^*+2)-k(k+2)}{(2k+1)(2k+3)} = \frac{|E|}{RhZ^2}\,\frac{(n^*-k)(n^*+k+2)}{(2k+1)(2k+3)}, \tag{66}$$

aus welcher mittels Ersetzen von k durch $k-1$ noch folgt

$$C_{k-1}^k = \frac{|E|}{RhZ^2}\,\frac{n^*(n^*+2)-(k-1)(k+1)}{(2k-1)(2k+1)} = \frac{|E|}{RhZ^2}\,\frac{(n^*-k+1)(n^*+k+1)}{(2k-1)(2k+1)}. \tag{66′}$$

Man bestätigt mittels dieser Formeln unmittelbar, daß die Relationen (64′), (64″) erfüllt sind.

Um endlich auch den Energiewert selbst zu ermitteln, benutzen wir noch die letzte Gleichung (IV). Zunächst berechnen wir den Wert von $\mathfrak{A}^2$ an der Stelle k, m der Diagonalreihe. Mit Rücksicht auf (59) und (60) erhält man

$$\begin{aligned}(\mathfrak{A}^2)_{k,m}^{k,m} &= 2\left|A_{x\,k+1,m+1}^{k,m}\right|^2 + 2\left|A_{x\,k+1,m-1}^{k,m}\right|^2 + \left|A_{z\,k+1,m}^{k,m}\right|^2 \\ &\quad + 2\left|A_{x\,k-1,m+1}^{k,m}\right|^2 + 2\left|A_{x\,k-1,m-1}^{k,m}\right|^2 + \left|A_{z\,k-1,m}^{k,m}\right|^2 \\ &= (k+1)(2k+3)\,C_k^{k+1} + k(2k-1)\,C_{k-1}^k\end{aligned}$$

und nach Einsetzen von (66), (66′):

$$(\mathfrak{A}^2)_{k,m}^{k,m} = \frac{|E|}{RhZ^2}\,[n^{*2}+2n^*-k(k+1)]. \tag{67}$$

Dieser Ausdruck für $\mathfrak{A}^2$ und der Ausdruck (57) für $\mathfrak{P}^2$ sind nun in (IV) einzusetzen. Es ergibt sich

$$1 = \frac{|E|}{RhZ^2}(n^{*2}+2n^*+1) = \frac{|E|}{RhZ^2}(n^*+1)^2,$$

also

$$|E| = \frac{RhZ^2}{(n^*+1)^2} = \frac{RhZ^2}{n^2} \tag{68}$$

($n = n^*+1$ gesetzt) wie in § 2 angegeben wurde. Hiermit ist gezeigt, daß die Balmerterme aus der neuen Quantenmechanik richtig resultieren und daß dem n-quantigen Zustand in der neuen Theorie das Gewicht n^2 zukommt.

b) $\mathfrak{A}_z$ und $\mathfrak{P}_z$ sind Diagonalmatrizen (Starkeffekt). Wirkt in der z-Richtung ein homogenes elektrisches Feld der Stärke F, so ist der zeitliche Mittelwert der Störungsenergie gemäß (53) gegeben durch

$$E_1 = \frac{3}{2} eF\bar{\mathfrak{z}} = \frac{3}{2} eF \frac{Ze^2}{2|E|} \mathfrak{A}_z. \tag{69}$$

Wir bedürfen daher in diesem Falle einer Lösung der Gleichungen (I) bis (IV), bei der $\mathfrak{A}_z$ eine Diagonalmatrix ist. Wenn wir außerdem die Bedingung stellen, daß auch $\mathfrak{P}_z$ eine Diagonalmatrix sein soll, so bedeutet dies physikalisch, daß wir die Entartung der säkularen Störung des Starkeffektes durch ein zusätzliches schwaches, zum elektrischen Felde paralleles Magnetfeld aufgehoben denken.

Wir wollen uns hier damit begnügen, das Resultat anzugeben, ohne die Rechnungen im einzelnen durchzuführen und unter Verzicht auf den Nachweis, daß die angegebene Lösung der Gleichungen (I) bis (IV) die einzige ist, die der gestellten Forderung, daß $\mathfrak{A}_z$ und $\mathfrak{P}_z$ Diagonalmatrizen sein sollen, genügt. Die Zustände, die zu einem bestimmten, durch (68) gegebenen Wert der ungestörten Energie gehören, sind zu klassifizieren durch zwei Quantenzahlen s und m, von denen die eine den Wert von A_z (und der Zusatzenergie E_1) gemäß

$$A_{z\,s,m}^{\;s,m} = \frac{s}{n}, \quad E_1 = \frac{3}{2} eFa_1 ns \quad (0 \leqq s \leqq n^*), \tag{70}$$

$$\left(a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 Ze^2 m_0}\right),$$

die andere den Wert von $\mathfrak{P}_z$ gemäß

$$P_{z\,s,m}^{\;s,m} = m \frac{h}{2\pi} \tag{71}$$

bestimmt. Die Wertemannigfaltigkeit von s und m wurde bereits in § 2 durch die Relation (13*) angegeben. Die Matrizen $\mathfrak{P}_x, \mathfrak{P}_y, \mathfrak{A}_x, \mathfrak{A}_y$ haben nur an denjenigen Stellen von Null verschiedene Elemente, die Änderungen von s und m um ± 1 entsprechen. Ihre Werte sind gegeben durch

$$P_{y\,s',m\pm 1}^{\;s,m} = \pm i P_{x\,s',m\pm 1}^{\;s,m}, \quad A_{y\,s',m\pm 1}^{\;s,m} = \pm i A_{x\,s',m\pm 1}^{\;s,m} \tag{72}$$

$$(s' = s+1 \quad \text{oder} \quad s-1).$$

$$A_{x\,s\pm 1,m\pm 1}^{\;s,m} = +\frac{2\pi}{h}\frac{1}{n} P_{x\,s\pm 1,m\pm 1}^{\;s,m},$$

$$A_{x\,s\mp 1,m\pm 1}^{\;s,m} = -\frac{2\pi}{h}\frac{1}{n} P_{x\,s\mp 1,m\pm 1}^{\;s,m} \tag{73}$$

(in den letzten Relationen entweder stets das obere oder stets das untere Vorzeichen zu nehmen),

$$\left.\begin{aligned} \left|P_{x\,s-1,\,m-1}^{\;s,\,m}\right|^2 &= \left|P_{y\,s-1,\,m-1}^{\;s,\,m}\right|^2 \\ &= \frac{1}{16}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,[n^* + 2 - (m+s)]\,[n^* + (m+s)], \\ \left|P_{x\,s+1,\,m-1}^{\;s,\,m}\right|^2 &= \left|P_{y\,s+1,\,m-1}^{\;s,\,m}\right|^2 \\ &= \frac{1}{16}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,[n^* + 2 - (m-s)]\,[n^* + (m-s)]. \end{aligned}\right\} \tag{74}$$

Man rechnet leicht nach, daß durch den Ansatz (70) bis (74) die Gleichungen (I) bis (IV) in der Tat befriedigt sind.

c) Gekreuzte Felder. Sind die Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die Stärken des äußeren elektrischen und magnetischen Feldes, so ist der zeitliche Mittelwert der Störungsenergie bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Felder gegeben durch

$$E_1 = \frac{3}{2}\,e\,a\,(\mathfrak{E}\,\mathfrak{A}) + \frac{e}{2\,m_0\,c}\,(\mathfrak{H}\,\mathfrak{P}), \tag{75}$$

worin die Größe a, welche in der bisherigen Theorie die Halbachse der Keplerellipse darstellte, nunmehr einfach als Abkürzung für

$$a = \frac{Z\,e^2}{2\,|E|} \tag{76}$$

aufzufassen ist. Führt man die Vektoren $\mathfrak{o}_F$ und $\mathfrak{o}_H$ ein, die zu $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ parallel sind und deren Betrag den säkulären Frequenzen gleich ist, die eines der beiden äußeren homogenen Felder für sich allein hervorrufen würde, so daß gilt [vgl. (9) und (10)]

$$\mathfrak{o}_H = \frac{e\,\mathfrak{H}}{4\,\pi\,m_0\,c}, \quad \mathfrak{o}_F = \frac{3}{4\,\pi}\sqrt{\frac{a}{Z\,m_0}}\;\mathfrak{E} = \frac{3}{4\,\pi}\,\frac{e\,\mathfrak{E}}{\sqrt{2\,m_0\,|E|}}, \tag{77}$$

so kann man (75) auch schreiben

$$E_1 = \sqrt{\frac{Z^2 R h}{|E|}}\,(\mathfrak{A}\,\mathfrak{o}_F)\,h + 2\,\pi\,(\mathfrak{P}\,\mathfrak{o}_H). \tag{75a}$$

Nun ist es zweckmäßig[1]), die Vektormatrizen $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$ einzuführen, die definiert sind durch

$$\left.\begin{aligned} 2\,\mathfrak{J}_1 &= \frac{2\,\pi}{h}\,\mathfrak{P} + \sqrt{\frac{Z^2 R h}{|E|}}\,\mathfrak{A}, \\ 2\,\mathfrak{J}_2 &= \frac{2\,\pi}{h}\,\mathfrak{P} - \sqrt{\frac{Z^2 R h}{|E|}}\,\mathfrak{A}. \end{aligned}\right\} \tag{78}$$

[1]) Man vgl. zum folgenden die in § 2, S. 341, Fußnote [2]) und [3]) zitierten Arbeiten von Klein und Lenz.



so daß gilt

$$\frac{2\pi}{h}\mathfrak{P} = \mathfrak{J}_1 + \mathfrak{J}_2, \quad \sqrt{\frac{Z^2 R h}{|E|}}\,\mathfrak{A} = \mathfrak{J}_1 - \mathfrak{J}_2; \tag{78a}$$

ferner die beiden Vektoren

$$\mathfrak{o}_1 = \mathfrak{o}_H + \mathfrak{o}_F, \quad \mathfrak{o}_2 = \mathfrak{o}_H - \mathfrak{o}_F, \tag{79}$$

deren absolute Beträge in § 2 mit ω_1 und ω_2 bezeichnet wurden [vgl. Gl. (18)]. Die Störungsenergie (75a) schreibt sich dann einfach

$$E_1 = (\mathfrak{J}_1\,\mathfrak{o}_1)\,h + (\mathfrak{J}_2\,\mathfrak{o}_2)\,h. \tag{80}$$

In den Gleichungen (I) bis (IV) führen wir nun ebenfalls statt $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{P}$ gemäß (78a) die neuen Vektormatrizen $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$ ein. Man erhält dann nach einfacher Rechnung folgende Relationen:

$$I_{1x} I_{2x} = I_{2x} I_{1x} \ldots, \; I_{1x} I_{2y} = I_{2y} I_{1x}, \; I_{2x} I_{1y} = I_{1y} I_{2x}, \ldots \tag{81}$$

$$[\mathfrak{J}_1 \mathfrak{J}_1] = i\,\mathfrak{J}_1, \quad [\mathfrak{J}_2 \mathfrak{J}_2] = i\,\mathfrak{J}_2, \tag{82}$$

$$\mathfrak{J}_1^2 = \mathfrak{J}_2^2 = {}^1/_4\left(\frac{R h Z^2}{|E|} - 1\right) = {}^1/_4\,(n^2 - 1) = \frac{n^*}{2}\left(\frac{n^*}{2} + 1\right). \tag{83}$$

Die Relationen (81) besagen, daß jede Komponente von $\mathfrak{J}_1$ mit jeder beliebigen Komponente von $\mathfrak{J}_2$ vertauschbar ist, die Relationen (82) sind ganz analog gebaut wie die Gleichungen (I); in (83) wurden am Schlusse die Energiewerte (68) herangezogen.

Gemäß (80) ist der Fall der gekreuzten Felder dadurch charakterisiert, daß $(\mathfrak{J}_1\,\mathfrak{o}_1)$ und $(\mathfrak{J}_2\,\mathfrak{o}_2)$, oder, was dasselbe ist, die Komponenten von $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$ parallel zu $\mathfrak{o}_1$ und $\mathfrak{o}_2$, die wir mit $\mathfrak{J}_{1\parallel}$ und $\mathfrak{J}_{2\parallel}$ bezeichnen wollen, Diagonalmatrizen sind. Die Auflösung der Gleichungen (82) erfolgt in diesem Falle völlig analog der Auflösung der Gleichungen (I), wenn in diesen P^2 und P_z als Diagonalmatrix angenommen werden. An Stelle von k tritt hier $\frac{n^*}{2}$, an Stelle von m bei Anschluß an die Bezeichnungen von § 2, Gleichung (15) und (16), die Zahlen $\frac{n^*}{2} - n_1$ und $\frac{n^*}{2} - n_2$, die von $-\frac{n^*}{2}$ bis $+\frac{n^*}{2}$ laufen können. Man hat demnach

$$\left.\begin{aligned} &(\mathfrak{J}_{1\parallel})_{n_1}^{n_1} = \frac{n^*}{2} - n_1, \; (\mathfrak{J}_{2\parallel})_{n_2}^{n_2} = \frac{n^*}{2} - n_2, \; 0 < n_1 < n^*, \; 0 < n_2 < n^*, \\ &E_1 = \left(\frac{n^*}{2} - n_1\right)\omega_1 h + \left(\frac{n^*}{2} - n_2\right)\omega_2 h \\ &\qquad (\omega_1 = |\mathfrak{o}_1|, \quad \omega_2 = |\mathfrak{o}_2|). \end{aligned}\right\} \tag{84}$$

Die Projektionen $\mathfrak{Z}_{1\perp}$ bzw. $\mathfrak{Z}_{2\perp}$ in die Ebenen senkrecht zur Richtung von $\mathfrak{o}_1$ bzw. $\mathfrak{o}_2$ führen zirkulare Schwingungen aus und werden daher durch Matrizen dargestellt, die zu den durch (56) beschriebenen Matrizen für $\boldsymbol{P}_x$ und $\boldsymbol{P}_y$ analog sind $\Big($man ersetze k durch $\frac{n^*}{2}$ und m durch $\frac{n^*}{2} - n_1$ bzw. $\frac{n^*}{2} - n_2$; $\mathfrak{Z}_\perp^2$ entspricht der Summe von P_x^2 und $P_y^2\Big)$:

$$\left.\begin{aligned} \left|\mathfrak{Z}_{1\perp}{}^{n_1}_{n_1+1}\right|^2 &= {}^1/_2 (n_1 + 1)(n^* - n_1), \\ \left|\mathfrak{Z}_{2\perp}{}^{n_2}_{n_2+1}\right|^2 &= {}^1/_2 (n_2 + 1)(n^* - n_2). \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

Hierdurch sind die Gleichungen (81) und (82) erfüllt, und da analog zu (57)

$$(\mathfrak{Z}_1^2)^{n_1}_{n_1} = (\mathfrak{Z}_2^2)^{n_2}_{n_2} = \frac{n^*}{2}\left(\frac{n^*}{2} + 1\right)$$

gilt, ist auch (83) mit den Energiewerten (68) befriedigt.

Hiermit sind alle in § 2 angeführten Resultate aus der neuen Mechanik hergeleitet.

§ 6. Zur Frage der Beziehung des Wasserstoffspektrums zu den Spektren der Alkalien.

Bereits in § 2 wurde erwähnt, daß die zur Deutung der anomalen Zeemaneffekte noch erforderlichen Modifikationen der Grundlagen der neuen Quantenmechanik sich möglicherweise bereits bei Atomen mit einem einzigen Elektron bemerkbar machen könnten; insbesondere ist das Ergebnis, daß der Normalzustand eines solchen Atoms unmagnetisch sein sollte, wohl noch nicht als endgültig zu betrachten. Ein spezieller Vorschlag, um dem anomalen Zeemaneffekt Rechnung zu tragen, ist kürzlich von Goudsmit und Uhlenbeck [1]) vorgebracht worden. Gemäß diesem wird das Elektron nicht mehr als eine Punktladung angesehen, sondern es wird ihm eine ausgezeichnete Achse, Drehimpuls und (doppelt anomaler) Magnetismus zugesprochen. Ob diese Annahme ausreicht, um im Verein mit der neuen Quantenmechanik alle Erfahrungsresultate zu erklären, dürfte sich erst entscheiden lassen, wenn auch die Berechnung der relativistischen Feinstruktur auf Grund der neuen Mechanik durchgeführt ist. Diese blieb vorläufig noch außer Betracht, da die hierzu erforderliche Berechnung des zeitlichen Mittelwertes $\overline{\frac{1}{r^2}}$ uns noch nicht gelungen ist.

---

[1]) Naturwissensch. **13**, 953, 1925.

Unabhängig von speziellen Modellvorstellungen ist es jedoch naheliegend, zu fragen, ob nicht das Wasserstoffspektrum (einschließlich Feinstruktur und Beeinflussung durch äußere Felder) aufgefaßt werden kann als Grenzfall der Alkalispektren bzw. Röntgenspektren bei verschwindender Zentralkraft des Atomrestes auf das Leuchtelektron bzw. bei verschwindenden Abschirmungszahlen [so daß Niveaus, die ein Abschirmungsdublett bilden, zusammenfallen][1]. In diesem Falle würde sich die Feinstruktur der Balmerlinien von der aus der bisherigen Theorie folgenden zwar nicht durch die Lage der Energieniveaus und der Linienkomponenten, wohl aber durch ihre Intensitäten unterscheiden, indem nunmehr an Stelle der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ die Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ treten würde, die das Auftreten von Komponenten zuläßt, die nach der bisherigen Theorie ausgeschlossen waren. Goudsmit und Uhlenbeck[1]) konnten zeigen, daß die Beobachtungsresultate eine solche Abänderung der Auswahlregel als wahrscheinlich erscheinen lassen. Zugleich weisen sie aber darauf hin, daß der Durchführung der Analogie zwischen Wasserstoff- und Alkalispektrum die Schwierigkeit entgegensteht, daß der Zeemaneffekt in (relativ zur Feinstruktur) schwachen Magnetfeldern bei den Spektren von Atomen mit einem einzigen Elektron nach den vorliegenden Beobachtungen keineswegs alkaliähnlich zu sein scheint.

Obwohl somit die Frage, wieweit sich die in Rede stehende Beziehung zwischen Wasserstoff- und Alkalispektren durchführen läßt, noch nicht als geklärt angesehen werden kann, dürfte es doch gerechtfertigt sein, sich wenigstens in allen Fällen, wo von der relativistischen (bzw. Dublett-) Feinstruktur abgesehen werden kann, von dieser Analogie leiten zu lassen. Dies führt dazu, in Magnetfeldern, in denen die Zeemanaufspaltung groß ist gegenüber dem Abstand der Feinstrukturkomponenten, die magnetischen Energieniveaus in den Spektren der Atome mit einem einzigen Elektron ihrer Anzahl und Lage nach als mit den Paschen-Backtermen der Alkalien übereinstimmend anzunehmen. Es müßten dann in einem äußeren Kraftfeld dem Wasserstoffatom doppelt so viele Zustände zukommen, als im vorigen Paragraphen aus der jetzigen Grundlage der neuen Quantenmechanik abgeleitet wurde (d. h. $2n^2$-Zustände an Stelle von n^2). In einem äußeren Magnetfeld müßten zu jedem Werte der Quantenzahl m (die zwischen $-n^*$ und $+n^*$ liegt), die beiden mag-

---

[1]) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, Physica 5, 266, 1925. Ähnliche Überlegungen wurden mir bereits vor längerer Zeit von Herrn A. Landé brieflich mitgeteilt.

netischen Energiewerte $(m \pm 1)\, o_H h$ (o_H = Larmorfrequenz) gehören, ebenso müßte in gekreuzten Feldern jeder durch n^*, n_1, n_2 charakterisierte Zustand sich noch in zwei Zustände aufspalten, deren Energiewerte sich von den durch (84) dargestellten um $\pm o_H h$ unterscheiden. Nach dem Korrespondenzprinzip treten dann hier nur solche Übergänge auf, bei denen das Vorzeichen des Zusatzgliedes $\pm o_H h$ unverändert bleibt.

Eine Möglichkeit, um zwischen der im vorigen Paragraphen abgeleiteten Termmannigfaltigkeit, bei welcher der Normalzustand des H-Atoms unmagnetisch ist, und der hier in Analogie zu den Paschen-Backtermen der Alkalien ins Auge gefaßten, bei der dem Normalzustand des H-Atoms im Magnetfeld die Energiewerte $\pm o_H h$ zukommen, zu unterscheiden, würden Ablenkungsversuche mit H-Atomstrahlen im inhomogenen Magnetfeld nach Stern und Gerlach darbieten.

Eine neue Methode zur Messung der Elementarstrahlen.

Von **H. Greinacher** in Bern.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 19. Februar 1926.)

Für die Untersuchung der Elementarstrahlen besonders wichtig sind die elektrischen Zählmethoden. Diese ermöglichen nicht nur eine bequeme und sichere Beobachtung, sondern auch unmittelbar eine objektive photographische Registrierung. Die durch einen einzelnen Elementarstrahl, z. B. ein α-Teilchen hervorgerufene Ionisierung ist allerdings zu gering, um den Effekt mühelos beobachten zu können. Erst der von Rutherford und Geiger[1]) angewandte Kunstgriff, die Primärionisierung eines Teilchens durch Stoßionisation zu vergrößern, führte zu einem brauchbaren Meßverfahren. In der von Geiger[2]) eingeführten Methode des Spitzenzählers hat sie endlich ihre einfachste und am meisten verwendete Gestalt angenommen. Neuerdings ist es auch gelungen[3]), die Spitzenentladungen noch weiter durch Elektronenröhren zu verstärken, so daß es möglich ist, Elementarstrahlen und sogar Einzelionen bequem akustisch und galvanometrisch zu beobachten. So elegant nun auch diese Zählmethoden sind — läßt sich doch die Geigersche Spitzenmethode mit den einfachsten Hilfsmitteln zu Demonstrationszwecken benutzen[4]) —, so haben sich doch stets Bedenken gegen die quantitative Zuverlässigkeit erhoben. Selbst in einer neuesten Arbeit wird dieser Punkt von Bothe und Geiger[5]) wieder berührt. Es sind die sogenannten „natürlichen Stromstöße“ (natural disturbances), welche die Interpretation der Zählungen gelegentlich erschweren. Der großen Bedeutung dieser Methoden entsprechend sind ihre Grundlagen daher Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen. Dabei handelte es sich im speziellen um die Fragen, ob und unter welchen Umständen jedes Teilchen eine Spitzenentladung auslöst und inwieweit Stromstöße auch ohne Strahlen eintreten können.

Es ist klar, daß eine Methode, welche diese Fragen ganz umgeht, prinzipiell vorzuziehen wäre. Ich hatte mir daher die Aufgabe gestellt, die Verwendung selbständiger Entladungen zur Verstärkung der Strom-

---

[1]) E. Rutherford und H. Geiger, Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141, 1908; Phys. ZS. **10**, 1, 1909.

[2]) H. Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913; Phys. ZS. **14**, 1129, 1913.

[3]) H. Greinacher, ZS. f. Phys. **23**, 361, 1924.

[4]) Th. Wulf, Phys. ZS. **26**, 382, 1925.

[5]) W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.

stöße zu vermeiden und eine von den umstrittenen Zufälligkeiten freie Methode zu schaffen. Im folgenden sei nun mitgeteilt, wie es gelang, α-Teilchen durch reine Elektronenröhrenverstärkung akustisch und galvanometrisch registrierbar zu machen.

Versuchsanordnung und Funktionsweise.

In Fig. 1 sei gleich die definitive Versuchsanordnung wiedergegeben. Die Ionisierungs- bzw. Zählkammer Z, die im Prinzip beliebige Gestalt haben kann, ist einerseits mit dem Gitter einer Verstärkerröhre L_1, andererseits durch den Draht D mit einer Spannungsquelle verbunden. Als solche diente entweder ein geladener 2-Mikrofaradkondensator C_1 oder eine Hochspannungsbatterie. Im einfachsten Falle war D einfach unter Zwischenschaltung eines Sicherungswiderstandes mit der Anodenbatterie von 80 Volt (Punkt A) verbunden. Die vom radioaktiven Präparat P ausgehenden in Z eintretenden α-Teilchen rufen am Gitter der Röhre L_1 momentane Ladungsänderungen hervor. Die hieraus resultierenden Stromstöße sind indessen am Milliamperemeter G_2, das nur zur Kontrolle des Anodenstroms dient, nicht wahrnehmbar. Es folgt daher eine Niederfrequenzverstärkung mit zwei Lampen L_2 und L_3, deren maximale Verstärkung durch das Gitterpotentiometer W_3 einreguliert wird. Schließlich erfolgt noch eine letzte Verstärkung durch die Lampe L_4, die in Audionschaltung verwendet wird. T ist ein Seibtscher Niederfrequenztransformator, C_2 ein kleiner Luftkondensator von geringer Kapazität. An die Punkte A und B waren die Empfangsapparate, gewöhnlich gleichzeitig Galvanometeranordnung und Telephon, angeschlossen. Für ausschließlich akustische Beobachtungen und Demonstrationen war an AB einfach ein hochohmiges Telephon bzw. ein Lautsprecher angeschaltet. In diesem Falle konnte L_4 ebensogut in Niederfrequenzschaltung benutzt werden. Die Umstellung darauf war

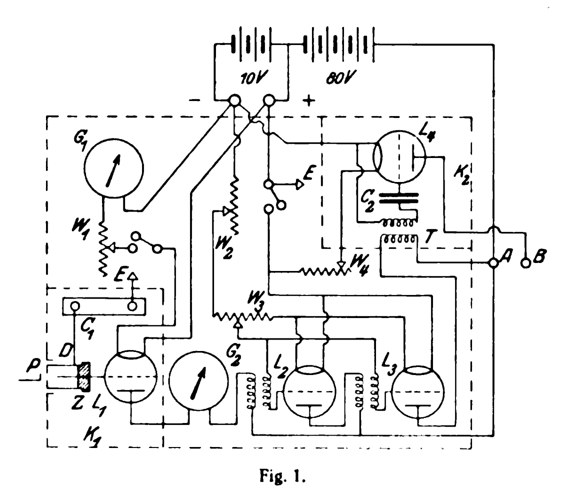


Fig. 1.

sofort durch Kurzschließen der Belegungen von C_2 herzustellen. Um Störungen zu vermeiden (Entstehen von Schwingungen und Induktion durch benachbarte Wechselstromleitungen), war das Ganze (soweit als durch die gestrichelte Linie angedeutet ist) in einer großen Metallwanne aufgestellt. Außerdem waren L_1 und L_4 noch besonders in Metallkasten K_1 und K_2 gesetzt. Blech und Kasten waren unter sich und mit den Punkten E sorgfältig verbunden. Eine Erdverbindung erwies sich indessen als unnötig. Im übrigen ist nach bekanntem Verfahren für alle vier Lampen dieselbe Anodenbatterie verwendet.

Nicht unwichtig war die Wahl der Verstärkerlampen. L_1 und L_4 müssen gute Gitterisolation besitzen. Wie man die Eignung der Lampen in dieser Hinsicht rasch und sicher prüft, ist bereits in meiner früheren Arbeit (l. c.) angegeben. Die Gitterisolation von L_2 und L_3 spielt bei deren Schaltungsweise keine wesentliche Rolle. Indessen erwies es sich als vorteilhaft, durchgehends Lampen mit präparierten Fäden zu verwenden. Es waren zumeist:

	Anodenstrom bei 80 Volt	Heizstrom
L_1 Radiomikro	etwa 1,6 mA	0,050 Amp.
$L_2\,L_3$ Valvo-Oekonom (C. H. F. Müller, Hamburg)	„ 1,5 „	0,060 „
L_4 Valvo-Lautsprecher (C. H. F. Müller, Hamburg)	„ 4 „	0,3 „

Die beschriebene Anordnung erwies sich als außerordentlich wirksam. Mit einer Spannung von 240 Volt an der Kammer Z und mit Lautsprecher an AB waren die α-Partikel im ganzen Versuchsraum deutlich zu hören. Nachdem hiermit gezeigt ist, daß unter Ausschaltung jeder selbständigen Entladung die reine Elektronenverstärkung zum Ziele führt, dürfte es an Versuchen, weitere Schaltungsmodifikationen zu finden, nicht fehlen. Es liegt nahe, etwa Rückkopplungs- bzw. Reflexschaltungen zu versuchen. Mit Erfolg ist hier im Laboratorium die frühere, kombinierte Methode (Geigersche Spitzenzählung + Elektronenverstärkung) mit einer Elektronenröhre und Gitterrückkopplung realisiert worden. Allein bei der reinen Elektronenverstärkung haben sich Schwierigkeiten wegen der Neigung der Apparatur zum Schwingen gezeigt.

Die oben beschriebene Anordnung ist so empfindlich, daß schon die auf die Telephonmembran (insbesondere des Lautverstärkers) von außen auftreffenden Schallwellen das System zum Klingen und eventuell zum Schwingen bringen. Demgemäß müssen auch alle mechanischen Erschütterungen der Apparatur vermieden werden. Häufig gelingt es, den einmal ins Tönen geratenen Lautsprecher durch Hineinhalten der Hand in den Schalltrichter zum Schweigen zu bringen. Es bleibt dann noch

ein gleichmäßiges Rauschen übrig, das sich auf keine Weise beseitigen läßt und nichts mit dem Telephon zu tun hat, vielmehr aus der Lampe L_1 stammt. Dieses akustische Phänomen, welches ja auch bei allen hochempfindlichen drahtlosen Empfangsanlagen so bekannt ist, dürfte seine Deutung in den statistischen Schwankungen des Elektronenstromes in L_1 haben. Es liegt nahe, dieses „Elektronenrauschen" einfach als akustische Demonstration des sogenannten Schroteffektes (Schottky) aufzufassen. Es gibt auch Lampen, welche ein Rauschen geben, das mehr oder weniger mit Knallen untermischt ist, eine Eigenschaft, welche naturgemäß die Beobachtung der α-Impulse stört. Möglicherweise, daß solche natürliche Stromstöße durch ruckartige Zerstäubungsvorgänge des Glühfadens (Spratzen) zustande kommen. Lampe L_1 muß jedenfalls reines Elektronenrauschen zeigen.

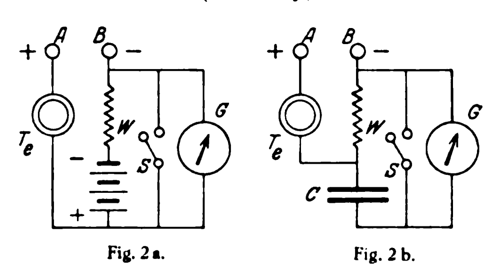


Fig. 2 a. Fig. 2 b.

Für die galvanometrische Beobachtung der Elementarstrahlen sind zwei Methoden benutzt worden, eine Kompensations- und eine Kondensatormethode. Fig. 2 a und b zeigen die Schaltungen. Die Kompensationsschaltung, Fig. 2 a, ist ohne weiteres verständlich. Statt mittels eines Potentiometers wird Stromlosigkeit in G durch Regulierung von W herbeigeführt. Für die Hilfsbatterie wurden 2 Volt mit $W = 500$ Ohm genommen, falls ein Saitengalvanometer (kleines Edelmannsches Modell) eingeschaltet war, hingegen 20 Volt mit $W = 5000$ Ohm bei Verwendung eines weniger empfindlichen Zeigergalvanometers (Hartmann & Braun. Empf. $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ Amp./mm). Bei der Kondensatorschaltung Fig. 2 b betrug C 2 μF und W 1000 bis 10000 Ohm. Hier war keine Kompensation notwendig und die Empfindlichkeit leicht beliebig durch Wahl von W regulierbar. Indessen erzielte man mit der Kompensationsschaltung im allgemeinen die größeren Ausschläge. Das Saiten- und das Zeigergalvanometer waren aber für beide Schaltungen anwendbar. Anordnung Fig. 2 b ist im übrigen nur möglich, weil die Audionröhre L_4 zeitlich unsymmetrisch verlaufende Stromstöße gibt. Bei jedem Registrierstoß steigt das negative Gitter-(Ruhe-) Potential von L_4 plötzlich um einen bestimmten Wert, der dann viel langsamer wieder auf seinen Normalwert heruntersinkt. Ebenso verläuft nun auch der Ladungsstrom im Kondensator C, sodaß in G ruckweise Ausschläge nach einer Seite erfolgen.

Im übrigen ist es für beide Schaltungen wesentlich, daß L_4 in Audion-, d. h. Gleichrichterschaltung angeordnet ist. Bei Kurzschließen von C_2 (Fig. 1) registriert das Galvanometer nicht. Hingegen sind prinzipiell die Niederfrequenzverstärker $L_2 L_3$ nicht notwendig. Sie sollen nur eine hinreichende Zwischenverstärkung vermitteln. Die sukzessive Verstärkung der aufeinanderfolgenden Lampen ließ sich im übrigen leicht feststellen. Wurde das Telephon in den Anodenstrom von L_2 eingeschaltet, so waren bereits äußerst schwache α-Knacke zu hören, im Anodenstrom von L_3 waren sie schon lauter und in der definitiven Schaltung nochmals wesentlich verstärkt.

Auch bei der galvanometrischen Beobachtungsmethode tritt das Elektronenrauschen in Erscheinung. Der Faden des Saitengalvanometers zeigt, je nach der gewählten Versuchsempfindlichkeit, kleine Zuckungen um die Ruhelage, die bis zu einer schlotternden Bewegung im Bereich vieler Skalenteile anwachsen können. Aber auch beim Zeigerinstrument waren die Mittelwertsschwankungen noch deutlich zu erkennen. Es läßt sich aber die Empfindlichkeit leicht so wählen, daß selbst am Fadengalvanometer die Schwankungen weniger als einen Skalenteil betragen, während gleichzeitig die Registrierstöße beträchtlich sind. Störender ist es, wenn das System, etwa durch mechanische Erschütterung, in Schwingung versetzt wird, was am Galvanometer bedrohliche Ausschläge hervorruft. Es wurde daher der Kurzschlußschlüssel S stets erst geöffnet, wenn das Telephon Te nicht tönte. Die fortwährende Kontrolle durch den Hörer ist auch darum zu empfehlen, weil einem so das gelegentliche Übersehen eines Ausschlags zum Bewußtsein gebracht wird.

Versuche und Beobachtungen.

Gleichzeitige Beobachtung nach der neuen und der Geigerschen Methode. Als Ionisierungsgefäß wurde vorerst eine Geigersche Spitzenzählkammer verwendet. Die Nähnadel war, wie üblich, präpariert, so daß bei Anlegen einer Spannung von etwa 1600 Volt Spitzenentladungen durch α- und β-Strahlen ausgelöst wurden. Ein α-Impuls war dann so stark, daß der Anodenstrom von L_4 ganz abgedrosselt wurde und das Gitterpotential der Lampe erst nach längerer Zeit seinen Normalwert wieder annahm. Um eine fortlaufende akustische Beobachtung zu ermöglichen, wurde L_4 daher in Niederfrequenzschaltung benutzt (Kurzschließen von C_2). Der Kondensator C_1 wurde nun auf + 1700 Volt geladen. Ein vor die Zählkammer gestelltes Poloniumpräparat gab dann Knalle von

einer solchen Intensität, daß man das Telephon kaum am Ohre behalten konnte. Man ließ nun die Spannung von C_1 allmählich sinken. In bekannter Weise nahm schließlich die Frequenz der Spitzenentladung ab, bis diese dann bei etwa 1500 Volt ganz aussetzte. Gleichzeitig traten aber jetzt die wesentlich schwächeren α-Knalle der reinen Elektronenverstärkung hervor. Kurz vor dem Aussetzen der selbständigen Spitzenentladungen konnte man sehr schön beide Knallsorten, akustisch abgestuft etwa wie Kanonen- und Flintenschüsse, wahrnehmen und also direkt feststellen, daß nicht mehr alle α-Teilchen Spitzenentladungen auslösten. Die α-Impulse waren noch weit unter 1000 Volt Spannung gut zu hören. Dabei war es dann unwesentlich, ob man positive oder negative Spannung an die Zählkammer anlegte.

Strahlenanalyse. Derselbe Versuch wurde nun mit β-Strahlen wiederholt. Man brachte ein Radiumpräparat, dessen α-Strahlen durch ein Glimmerfenster abgeblendet waren, in die Nähe der Zählkammer. Wie oben, bekam man bei 1700 Volt zunächst ein Schnellfeuer von enorm lauten Knallen. Diese setzten ebenso bei abnehmender Spannung allmählich aus. Aber unterhalb der selbständigen Entladung blieb jetzt kein Effekt zurück. Das Elektronenrauschen hörte sich mit und ohne Radiumpräparat genau gleich an. Nun ist ja auch bei der Spitzenmethode ein Intensitätsunterschied vorhanden, ein Unterschied, der bei weiterer Elektronenverstärkung ziemlich augenfällig gemacht werden kann. Indessen ist dieser bei der neuen Methode noch viel ausgeprägter, so daß man nun bei Messungen an α-Strahlen durch gleichzeitig vorhandene β-Strahlen gar nicht mehr gestört wird. Der Unterschied des Effektes für die beiden Strahlenarten dürfte etwa der Verschiedenheit im spezifischen Ionisierungsvermögen entsprechen. α-Teilchen geben aber pro 1 cm rund 600 mal mehr Ionen als β-Teilchen. Infolge dieser großen Differenz muß dann allerdings die Frage, ob die Methode auch für β-Teilchen (γ-Impulse usw.) anwendbar sein wird, noch offengelassen werden. Indessen wird der Nachweis von H-Strahlen bei ihrem wesentlich höheren Ionisierungsvermögen zunächst mehr Aussicht bieten. Würde es gelingen, einen von den α-Strahlen stark differenzierten Effekt zu erhalten, so dürfte die neue Methode für die heute im Vordergrund des Interesses stehenden H-Strahlenmessungen von Bedeutung werden.

Abhängigkeit des Effektes von der Spannung am Ionisierungsgefäß. Die beschriebene Methode charakterisiert sich im wesentlichen als eine dynamische. Denn es wird nicht ein praktisch konstanter

Ionisierungstrom nach der Art eines Röhrengalvanometers verstärkt [1]). Demzufolge nimmt der Effekt, selbst wenn man über die Sättigungsspannung hinausgeht, noch weiter zu. Es kommt hier nicht nur auf die Menge der gebildeten Ionen, sondern auch wesentlich auf den zeitlichen Verlauf an, nach welchem sie an die Gitterelektrode gelangen. Kommen die Ionen möglichst gleichzeitig an, so wird in den Niederfrequenztransformatoren eine hohe Spannung induziert und so eine große Verstärkung erzielt. Rasche Entladung der Ionen erreicht man aber durch hohe Spannung. Die Abhängigkeit der Verstärkung von der verwendeten Spannung möge durch die in Fig. 3 wiedergegebene Versuchsreihe illustriert werden. Die Messungen wurden mit einem zylindrischen Ionisierungsgefäß (Fig. 4a) ausgeführt, das als innere Elektrode einen vorn abgerundeten Metallstift besaß. Die Bestrahlung erfolgte durch die Öffnung O. Man notierte alle halben Minuten die Spannung des sich langsam entladenden Kondensators C_1 und beobachtete die in den aufeinanderfolgenden Zeitintervallen auftretenden Ausschläge am Zeigergalvanometer (Schaltung Fig. 2a). Auf den Ordinaten der Fig. 3 sind nun jeweils die in einer halben Minute beobachteten Ausschläge als Punkte markiert, während die zugehörigen Abszissen die mittlere Spannung während des betreffenden Zeitintervalls angeben. Es muß zunächst auffallen, daß die Ausschläge unter sich stark differieren. Trotzdem tritt die allmähliche Abnahme der Maximalausschläge mit der Spannung und die zunehmende Häufigkeit der kleineren Ausschläge deutlich hervor.

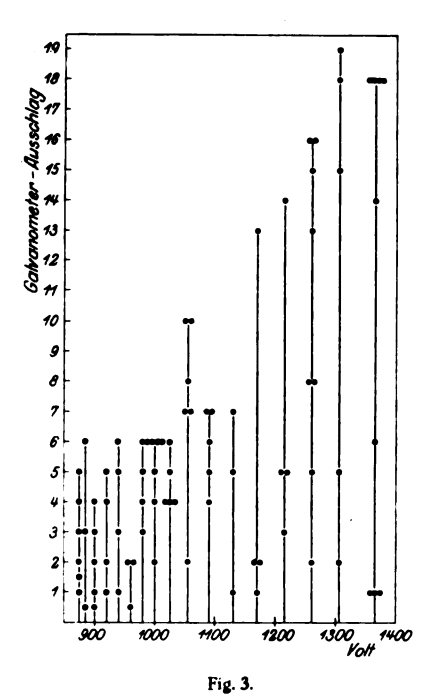


Fig. 3.

Außer der Spannung spielt auch die Strahlenrichtung bzw. der Ort der gebildeten Ionen eine Rolle. Dies ließ sich mit Gefäß Fig. 4a auf folgende Weise feststellen: Es wurde bei einer angelegten Spannung

[1]) Siehe etwa H. Greinacher, Ionen und Elektronen. Teubner, 1924.

von 160 Volt die Bestrahlung einmal durch O, einmal durch O_1 vorgenommen. Im zweiten Falle mußten die Teilchen schon nach Durchlaufen einer Wegstrecke von 1 cm auf die Elektrode auffallen. Trotzdem nun hier weniger Ionen gebildet wurden, waren die α-Teilchen doch sehr gut zu hören, während das Telephon im ersten Falle die Teilchen gar nicht mehr anzeigte.

Homogenität der Ausschläge. Natural Disturbances. Weiterhin mußte nun die Frage interessieren, ob sich nicht durch eine passende Anordnung gleichmäßige Galvanometerausschläge erzielen lassen. Zu diesem Zweck wurden Messungen mit verschiedenen Ionisierungsgefäßen ausgeführt. Bei allen war die Anordnung so getroffen, daß die Strahlen erst einen Kanal von 5 mm Länge und 0,6 mm Durchmesser passieren mußten. Die Strahlenrichtung war somit bis auf eine Winkelstreuung von $2 \cdot \frac{0,6}{5} \cdot 57,3^0 = 14^0$ festgelegt. Messungen, die mit Gefäß Fig. 4a bei verschiedenen Dicken der Stiftelektroden ausgeführt wurden,

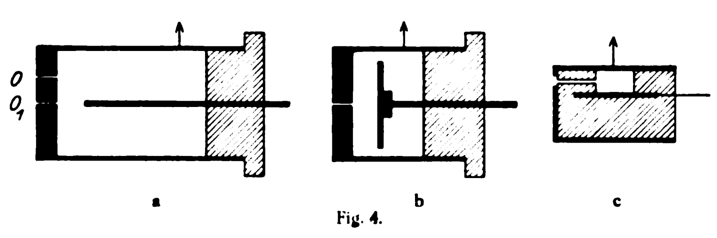


Fig. 4.

zeigten alle das schon aus Fig. 3 ersichtliche Verhalten. Dies konnte damit zusammenhängen, daß hier die Winkelstreuung infolge der starken Inhomogenität des Feldes noch stark mitsprach. Es wurde daher Anordnung Fig. 4b, bei der ein einigermaßen homogenes, den Strahlen parallel gerichtetes Feld wirkte, versucht. Allein auch hier mit negativem Erfolg. Schließlich wurden die Strahlen nach Fig. 4c senkrecht durch ein praktisch homogenes Feld geschickt. Gleichmäßigkeit der Ausschläge wurde indessen nicht erzielt, wennschon bei der verwendeten niederen Spannung die Ungleichheit nicht so groß ausfiel. Hohe Spannungen (500 Volt und mehr) konnten an Gefäß Fig. 4c überhaupt nicht angelegt werden, da sonst das Telephon auch ohne Präparat Knalle anzeigte, offenbar bewirkt durch diskontinuierliche Entladungen längs der Isolationen.

Arbeitete man indessen mit zulässiger Spannung, so wurde ohne Präparat etwa innerhalb zwei Minuten ein Impuls mittlerer Intensität beobachtet. Die Zahl der natürlichen Stromstöße war also überaus klein,

was im Hinblick auf die im übrigen starke radioaktive Verseuchung des Versuchsraums bemerkenswert war. Doch ist zu bedenken, daß ja bei vorliegender Methode tatsächlich nur α-Partikel solche Störungen be wirken konnten.

Messungen an Elementarstrahlen. Die Frage, warum bei anscheinend gut definierten Verhältnissen die α-Impulse keine konstante Größe zeigten, muß zunächst noch offengelassen werden. Die Schwankungen der Ruhelage infolge des Elektronenrauschens dürften zu einer Erklärung für diese Verschiedenheit nicht ausreichend sein. Auch darf kaum angenommen werden, daß die Ionisierung der einzelnen α-Teilchen in diesem Maße schwankt. Wie weit dieses etwa der Fall ist, könnte umgekehrt erst untersucht werden, wenn es gelingt, vollkommen reproduzierbare Verhältnisse herzustellen. Immerhin war es schon bei dem gegenwärtigen Stande der Methode möglich, einige Versuche über den Einfluß der Primärionisierung auf die Größe des Effektes anzustellen. So ließ sich z. B. eine Abhängigkeit von der Gasfüllung in der Ionisierungskammer nachweisen. Wurde nämlich Gefäß Fig. 4a abwechslungsweise mit Leuchtgas und Luft gefüllt (wobei die Öffnungen O und O_1 mit einem dünnen Aluminiumblatt verschlossen waren), so erhielt man wesentlich verschieden große Maximalausschläge. Waren sie doch für Leuchtgas bei einer Spannung von 1200 Volt nur halb so groß. Der Unterschied kann hier allerdings durch zwei Faktoren, nämlich durch das verschiedene Ionisierungsvermögen sowie durch die verschiedene Beweglichkeit der Ionen, bedingt sein.

Der reine Einfluß der Ionisierungsstärke ließ sich indessen ebenfalls feststellen. Zu diesem Zwecke wurde unter Benutzung des Gefäßes Fig. 4c das Poloniumpräparat einmal direkt vor der Öffnung, einmal in einem Abstand von $2^1/_2$ cm davor aufgestellt. Da die α-Teilchen am Ende ihrer Reichweite stärker ionisieren als am Anfang, so mußte der Effekt im zweiten Falle größer ausfallen. Man beobachtete nun während einiger Zeit die betreffenden Minimal- und Maximalausschläge am Saitengalvanometer und erhielt so folgende Zahlen:

Abstand von der Öffnung	Ausschläge
$2^1/_2$ cm	3 bis 6 Teile
$^1/_6$ „	2 „ 4 (5) Teile
wieder $2^1/_2$ „	3 „ 6 (7) Teile

Wie zu ersehen, geben die an einzelnen α-Partikeln ausgeführten Messungen eine Bestätigung dafür, daß das Ionisierungsvermögen gegen

das Ende der Reichweite hin zunimmt. Sie lassen aber andererseits das nicht unbeträchliche Differenzierungsvermögen der Methode erkennen. Demgemäß ist es auch verständlich, warum α-Teilchen, die man nicht den ganzen Ionisierungsraum durchsetzen läßt, einen kleineren Effekt geben, ja, daß ein solcher schon nicht mehr wahrnehmbar ist, bevor man das Präparat ganz in Reichweite vom Ionisierungsraum bringt. Indessen besteht keine Schwierigkeit, den Verstärkungsgrad noch weiter zu erhöhen. Hierzu wird es vor allem wichtig sein, die Kapazität des mit dem Gitter der Lampe L_1 verbundenen Systems möglichst herabzusetzen. Lampensockel und die übrigen Steckverbindungen wird man in diesem Falle am besten weglassen. Es besteht die Absicht, weitere Versuche an Hand photographischer Registrierungen auszuführen, wobei dann allerdings neben der Frage nach der zulässigen unteren Grenze der Primärionisierung (bzw. Ausdehnungsmöglichkeit der Methode auf β-Strahlen usw.) noch das Problem der Homogenisierung der Ausschläge weiter verfolgt werden muß.

Zusammenfassung. Es wird eine neue Zähl- und Meßmethode für Elementarstrahlen beschrieben, die mit Hilfe von Elektronenröhren den Primärionisierungseffekt einer α-Partikel so verstärkt, daß man ihn galvanometrisch und akustisch beobachten kann. Im Gegensatz zu dem Rutherford-Geigerschen Verfahren wird von der Verwendung jeder selbständigen Entladung bzw. Stoßionisierung Abstand genommen. Alle störenden Eventualitäten der rein selbständigen Entladung werden so aus dem elektrischen Meßverfahren ausgemerzt. Die natürlichen Störungen werden stark herabgesetzt und lassen eine eindeutige Interpretation zu. Der Effekt, den α-Teilchen ergeben, ist von einer anderen Größenordnung wie der durch β-Teilchen, so daß eine sichere Strahlenanalyse ermöglicht wird. Zum Schluß werden einige vorläufige Versuche über das Differenzierungsvermögen der Methode mitgeteilt.

Bern, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1926.



Untersuchungen an Scheiben, die im Luftstrom[1]) rotieren.

Von **Rudolf Befort** in Hannover.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1926.)

Gegenstand der Untersuchung sind die dauernden Rotationen, welche runde, quadratische oder rechteckige Scheiben, die sich leicht um ihre Symmetrieachse drehen können, nach einmaligem Anstoß in einem Luftstrom annehmen. Die Abhängigkeit der Drehgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit des Luftstromes und von Gestalt und Größe der Platten wird gemessen und die Frage erörtert, ob sich vielleicht eine Beziehung zum Rhythmus der Wirbelablösungen hinter der Platte daraus ergäbe.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß Baumblätter oder Papierstreifen, wenn sie in schräger Richtung zur Erde fallen, zugleich in drehende Bewegung geraten. Einfacher und einer experimentellen Untersuchung bequemer zugänglich ist die Erscheinung in der Form, in der sie W. König beschrieben hat[2]): „Eine Scheibe, die um ihre Symmetrieachse drehbar ist, stellt sich zwar senkrecht zum Luftstrom ein, aber angestoßen kommt sie in dauernde Drehung, ebensogut im einen wie im entgegengesetzten Sinne.“ Daß die gleiche Erscheinung auch ein Rayleighsches Scheibchen in der hin und her gehenden Strömung einer tönenden Luftsäule zeigt, hat F. Neesen schon 1887 beobachtet[3]). Er schreibt, „daß sich jedes leicht bewegliche Papierscheibchen in kontinuierliche Rotation innerhalb einer tönenden Luftsäule versetzen läßt; nur muß man durch einen äußeren Faktor diese Bewegung erst einleiten. Befindet sich das Scheibchen erst in Rotation, so wird diese durch die Bewegungen der schwingenden Luftsäule unterhalten“. Ich berichte im folgenden über eine genauere Untersuchung dieser Erscheinung, die ich in der von W. König angegebenen Form mit dem von ihm beschriebenen Instrumentarium angestellt habe.

Die Erzeugung des Luftstromes. Ein Ventilator mit fünf Flügeln von 38 cm Durchmesser wird von einem Nebenschlußmotor von $^1/_2$ PS für 220 Volt angetrieben. Ventilator und Motor sind durch eine 45 cm lange feste Achse verbunden. Der Windkanal (siehe die Abbildung in der genannten Abhandlung von W. König) hat einen Durchmesser von 40 cm auf einer Strecke von 24 cm, verjüngt sich auf einer Strecke von 93 cm bis auf 20 cm und läuft dann noch mit 20 cm Durchmesser 19 cm weiter;

[1]) Gießener Dissertation.
[2]) W. König, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 936, 1912.
[3]) F. Neesen, Wied. Ann. **30**, 452, 1887.

hier tritt der Luftstrom als freier Strahl in die Umgebung aus. Zur Verminderung der Turbulenz waren in den konischen Teil des Kanals 93 cm lange Längswände aus Zinkblech in Form eines sechsstrahligen Sternes eingefügt. Außerdem befand sich am Anfang und Ende dieses Teiles je ein feines Drahtsieb. Für den Betrieb des Motors versuchte ich die von Barkhausen empfohlene Schaltung [1]). Sie gestattete mir bei den vorhandenen Hilfsmitteln aber nur die Erzeugung einer Luftgeschwindigkeit von 4 m/sec. Um bis zu 10 m/sec Geschwindigkeit zu gelangen, erwies sich schließlich die folgende Schaltung als die zweckmäßigste. Der Erregerkreis wurde unmittelbar an die Netzspannung von 220 Volt angelegt, der Ankerkreis unter Zwischenschaltung eines Widerstandes von zehn parallel zu schaltenden Glühlampen. Dadurch konnte bei konstanter Erregung der Feldmagnete der Ankerstrom und damit die Tourenzahl in weiten Grenzen geregelt werden. Außerdem konnte durch Vertauschen der Verbindungen für den einen oder anderen Kreis die Umdrehungsrichtung des Motors umgekehrt werden. Die so erzeugte Saug- statt Druckwirkung des Ventilators erwies sich für gewisse Versuche als wünschenswert.

Die Ausmessung des Luftfeldes. Es mußte nun zunächst untersucht werden, inwieweit der Luftstrom über dem Querschnitt der Ausströmungsöffnung konstant war. Zu diesem Zwecke wurde ein Prandtlsches Staurohr an ein Mikromanometer System Berlowitz (Hersteller Georg Rosenmüller, Dresden) angeschlossen und der Staudruck auf dem wagerechten wie dem senkrechten Durchmesser der Ausströmungsöffnung von Zentimeter zu Zentimeter gemessen. Die Sonde war an einer Vorrichtung befestigt, die gestattete, sie in wagerechter und senkrechter Richtung meßbar zu verschieben. Diese Messungen wurden unter immer erneuter Justierung des auf Stellschrauben gelagerten Windrohres gegen den Ventilator so lange fortgesetzt, bis eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Luftstromes erreicht war. Die erzielten Endwerte, von der Mitte des Luftstrahles von Zentimeter zu Zentimeter fortschreitend, sind für eine Geschwindigkeit von 3,6 m/sec in folgender Tabelle enthalten.

Stellung der Sonde	−4	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4
Wagerechter Durchmesser	75	74	74	74	75	73	73	72	71
Senkrechter „	—	73	74	75	75	75	75	73	—

[1]) H. Barkhausen, Phys. ZS. **13**, 1131, Fig. 3, 1912.



Innerhalb eines mittleren Zylinders von 7 bis 8 cm Durchmesser ist also die Geschwindigkeit des Luftstromes sehr nahe konstant; nach dem Rande des Strahles fällt sie dann schnell ab. Daß kleinere Schwankungen der Manometerablesungen durch Schwankungen der Tourenzahl des Motors

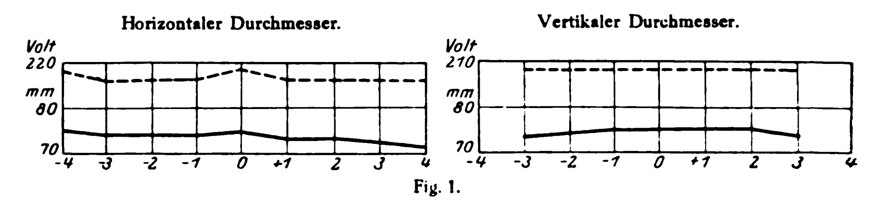


Fig. 1.

bedingt sind, läßt Fig. 1 erkennen, in der die beiden Meßreihen für den wagerechten und senkrechten Durchmesser graphisch (ausgezogene Linien!) dargestellt sind, während die gestrichelten Linien die gleichzeitig beobachteten Werte der am Motor liegenden Netzspannung wiedergeben.

Messungen der Luftgeschwindigkeit. Zunächst wurde sie gemessen mit einem Schalenkreuzanemometer, dessen Eichung die Modellversuchsanstalt für Aerodynamik in Göttingen auszuführen die Güte hatte. Der Korrektionsfaktor, der die abgelesene Geschwindigkeit auf die wirkliche umzurechnen gestattete, betrug im Mittel 0,93. Um die durch die Schwankungen der Netzspannungen hervorgerufenen Schwankungen des Luftstromes möglichst auszuschalten, mußten Scheibenumdrehung und Luftgeschwindigkeit gleichzeitig gemessen werden. Dazu war das Anemometer nicht geeignet, einmal wegen des geringen Querschnitts des konstanten Luftstromes, zum anderen wegen der Zeit, die es für die Ablesung beanspruchte. Es wurde deshalb die Luftgeschwindigkeit mit der Prandtlschen Sonde und dem Mikromanometer gemessen, wobei die Luftgeschwindigkeit in m/sec nach der Formel

$$v = \sqrt{\frac{2g \cdot \sigma \cdot a}{s} \cdot l}$$

berechnet wurde, in der g die Erdbeschleunigung in m/sec², s das spezifische Gewicht der Luft in kg/m³, $\sigma = 0{,}8$ das spezifische Gewicht des zur Füllung des Mikromanometers benutzten Alkohols, a die Übersetzung des Meßrohres und l die Verschiebung der Flüssigkeitskuppe im Meßrohr in Millimetern bedeutet. Die Geschwindigkeitsangaben beider Instrumente, des Mikromanometers und des Anemometers, zeigen aber systematische Abweichungen voneinander, wie die folgende Tabelle erkennen läßt. v_m ist die nach obiger Formel aus den Manometerablesungen,

v_a die nach den Ablesungen am Schalenkreuzanemometer berechnete und nach der Eichung korrigierte Luftgeschwindigkeit.

v_m	4,60	5,64	6,35	6,93	7,39
v_a	4,36	5,49	6,25	6,99	7,53

Die Beziehung zwischen beiden Zahlenreihen läßt sich sehr angenähert durch die Formel ausdrücken:

$$v_a = -0{,}924 + 1{,}14\, v_m.$$

Sie gestattet, aus den Ablesungen am Mikromanometer die auf Grund der Göttinger Eichung als richtig anzunehmenden Werte der Luftgeschwindigkeit zu berechnen, was in dieser Arbeit durchgeführt ist.

Messungen der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheiben. Die Achse, um die sich die zu untersuchenden Scheiben drehen, war aus Silberstahl von 5 mm Durchmesser, endete unten in einer feinen Spitze und lief mit dieser auf der Glasplatte *b* (siehe Fig. 2). Sie wurde geführt durch die beiden genau passenden Messingplättchen *c*, *c* und *d*, *d*, die an dem viereckigen Holzrahmen *e* befestigt waren. Die Achse bestand aus zwei Teilen (*a*, *a*), die mit feinen Schlitzen auf die zu untersuchende Scheibe *s* an genau gegenüberliegenden Punkten aufgesetzt und angelötet waren. Die Scheiben bestanden aus Zinkblech von 1 mm Dicke. Der Kreis *f* stellt die Ausströmungsöffnung des Windrohres dar.

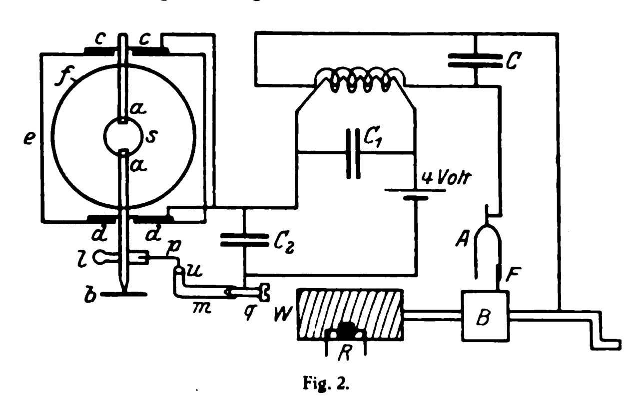
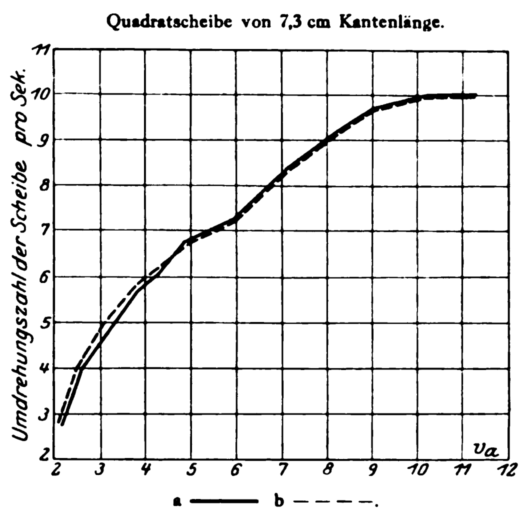


Fig. 2.

Zur Messung der Umdrehungszahl der Scheiben erwies sich nach mancherlei Versuchen als sicherster Weg das bekannte elektrische Verfahren, bei jeder Umdrehung auf kurze Zeit einen Strom zu schließen, durch dessen Öffnung ein Funke ausgelöst wird. Derselbe wird zusammen mit den Schwingungen einer Stimmgabel auf einer rotierenden Rußtrommel registriert. Die Hauptschwierigkeit lag in der Herstellung

einer sicheren und möglichst reibungslosen Kontaktvorrichtung. Schleifkontakte waren durchaus unbrauchbar. Als einziges Verfahren bewährte sich das Durchschlagen einer feinen Stahlschneide durch einen Quecksilbertropfen. An dem unteren Teil der Achse a wurde ein wagerechter

Quadratscheibe von 7,3 cm Kantenlänge.



a ——— b - - - -.

Quadratscheibe von 5 cm Kantenlänge.

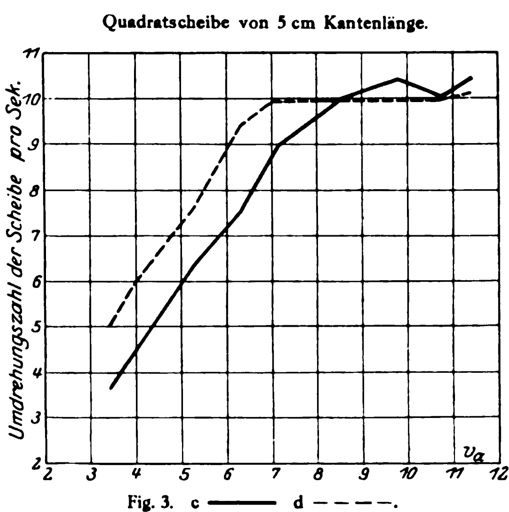
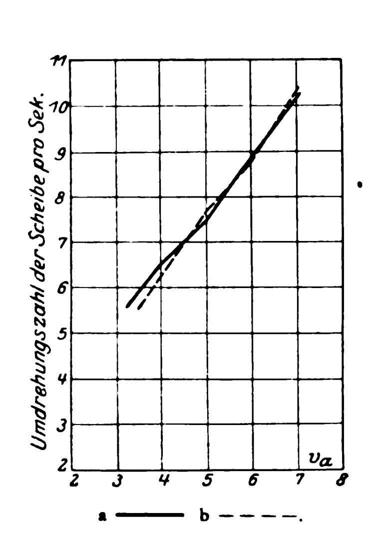


Fig. 3. c ——— d - - - -.

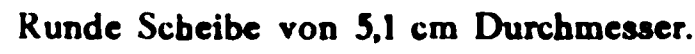
Arm angebracht, der bei p die Schneide, bei l ein entsprechendes Gegengewicht trug. In dem Glasrohr m befand sich Quecksilber, dessen Kuppe bei u durch die Schraube q reguliert werden konnte. Der eine Pol einer Batterie von 4 Volt war mit der Schraube q, der andere mit dem einen

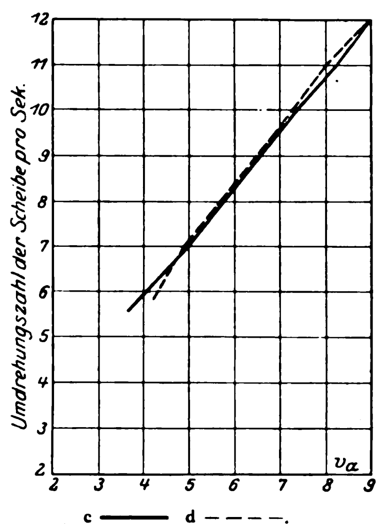
Ende der Primärspule eines Induktors von mittlerer Größe verbunden; das andere Ende dieser Spule stand, um die Spannung der Schneide p zuzuführen, mit den Messingplättchen c und d in leitender Verbindung. An den Klemmen der Sekundärspule lag einerseits der Stiel der Stimmgabel A, andererseits die Achse der berußten Messingtrommel B: bei F springt der Funke auf die Trommel über. Da die Trommel nicht in

Runde Scheibe von 7,68 cm Durchmesser.



a ——— b – – – –.


Runde Scheibe von 5,1 cm Durchmesser.



c ——— d – – – –.

Fig. 4.

einem Gewinde lief, wurde eine Holzwalze W auf diese Achse aufgeschlagen und ein dicker Draht in einer Anzahl von Windungen darauf gewickelt. Auf diesem schleifte das feststehende Rädchen R und schob dadurch die Trommel vorwärts. Zur Verminderung der Funkenbildung im Primärkreis waren Kapazitäten (C_1 = Kapazitätskasten, C_2 = Leidener Flasche) der Primärspule bzw. der Kontaktstelle pu parallel geschaltet. Ebenso war der Sekundärspule eine Leidener Flasche C in bekannter Weise zur Verstärkung des Funkens bei F parallel geschaltet. Die Schwingungszahl der Stimmgabel wurde mit Hilfe eines Sekundenunterbrechers bestimmt und zu 64,8 Schwingungen in der Sekunde gefunden. Bedeutet S diese Zahl, F die Anzahl der aufgezeichneten Schwingungen zwischen zwei Funken und R die gesuchte Umdrehungszahl der rotierenden Scheibe in der Sekunde, so ist

$$R = \frac{S}{F}.$$

Messungen der Umdrehungszahl. Die Messungen wurden zunächst an vier Scheiben, zwei quadratischen und zwei kreisförmigen, ausgeführt. In den folgenden Tabellen sind die Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Messungen zusammengestellt. Dabei bedeutet das Zeichen r, daß die Scheibe von oben gesehen im Sinne des Uhrzeigers, das Zeichen l, daß sie in entgegengesetztem Sinne rotierte. v_a ist die auf das Anemometer nach der früher angegebenen Formel reduzierte Windgeschwindigkeit in m/sec, R die sekundliche Umdrehungszahl der Scheiben, berechnet nach der Formel $R = \frac{S}{F}$.

Quadratscheibe von 7,3 cm Kantenlänge				Quadratscheibe von 6 cm Kantenlänge			
r (Fig. 3 a)		l (Fig. 3 b)		r (Fig. 3 c)		l (Fig. 3 d)	
v_a	R	v_a	R	v_a	R	v_a	R
2,1	2,6	2,1	2,7	3,4	3,6	3,4	5,0
2,5	3,8	2,5	4,0	3,9	4,3	4,0	6,0
3,1	4,7	3,7	5,0	5,3	6,4	5,3	7,6
3,8	5,7	3,8	5,8	6,3	7,6	6,3	9,4
4,3	6,1	4,3	6,2	7,2	9,0	7,1	10,1
4,9	6,8	4,9	6,7	8,5	10,0	8,5	10,0
5,9	7,2	5,9	7,2	9,8	10,4	9,8	10,0
7,2	8,4	7,2	8,4	10,7	10,0	10,7	10,0
8,1	9,1	8,1	9,1	11,4	10,5	11,4	10,1
9,0	9,7	9,0	9,7				
10,2	10,0	10,2	10,0				
11,0	10,0	11,0	10,0				
11,3	10,0	11,3	10,0				

Runde Scheibe von 7,68 cm Durchmesser				Runde Scheibe von 5,1 cm Durchmesser			
r (Fig. 4 a)		l (Fig. 4 b)		r (Fig. 4 c)		l (Fig. 4 d)	
v_a	R	v_a	R	v_a	R	v_a	R
3,2	5,5	3,4	5,5	3,6	5,5	4,2	5,8
3,9	6,4	4,1	6,4	4,8	6,8	4,8	6,9
4,9	7,4	5,0	7,7	6,0	8,3	6,0	8,4
5,9	8,7	6,1	9,2	7,2	9,8	7,1	9,7
7,1	10,3	7,1	10,5	8,2	11,0	8,2	11,2
				9,1	12,2	9,1	12,1
				10,4	14,1	10,4	14,3
				11,3	15,4	11,3	15,6

Die im folgenden anzustellenden theoretischen Betrachtungen beziehen sich auf Formeln, die nur für zweidimensionale Verhältnisse, d. h. für Strömungen um unendlich lange Scheiben, abgeleitet sind. Es wurden daher noch Versuche mit rechteckigen Scheiben, die beiderseits

2 cm über die Ausströmöffnung hinausragten, angestellt. Sie waren in dem Schlitz einer durchgehenden Achse befestigt und wagerecht in kleinen Kugellagern gelagert. Die Ergebnisse der Messungen sind in den folgenden Tabellen enthalten. Hier bedeutet das Zeichen ↓ einen Drehungssinn, bei dem sich die Platte auf der dem Luftstrom abgewandten Seite von oben nach unten bewegt, das Zeichen ↑ den umgekehrten Drehungssinn.

Rechteckige Scheibe von 7 cm Breite und 24 cm Länge				Rechteckige Scheibe von 5 cm Breite und 24 cm Länge			
↓ (Fig. 5 a)		↑ (Fig. 5 b)		↓ (Fig. 5 c)		↑ (Fig. 5 d)	
v_a	R	v_a	R	v_a	R	v_a	R
3,8	9,3	3,8	8,4	3,7	7,7	3,7	7,3
5,0	11,3	4,9	10,6	4,5	10,2	4,5	9,6
5,9	14,1	6,0	13,1	5,9	13,6	5,9	13,0
6,9	15,9	6,9	15,0	6,7	15,5	6,7	14,4
7,6	17,0	7,5	16,2	7,2	16,9	7,2	16,0
8,0	17,9	8,0	16,9	7,8	18,1	7,8	17,3

Die Zahlenreihen und noch besser die graphischen Darstellungen (Fig. 3, 4 und 5) zeigen, daß für die größere Quadratscheibe und die beiden runden Scheiben die Umdrehungszahl vom Umdrehungssinn ganz unabhängig ist. Für die rechteckigen Scheiben ist die Drehung im einen Sinne durchgehend ein wenig schneller als im anderen Sinne, und noch stärker ist dieser Unterschied bei der kleineren Quadratscheibe für geringere Luftgeschwindigkeiten. Daß solche Verschiedenheiten nur durch ungleichmäßige Versuchsbedingungen entstehen können, liegt klar auf der Hand. Sie werden hervorgerufen dadurch, daß die Luftgeschwindigkeit nicht vollkommen gleichmäßig über das von der Scheibe durchstrichene Feld verteilt ist. Weiterhin war es äußerst schwierig, die Achsen so an die Scheiben zu löten, daß sie genau zentrisch liefen, und ferner bogen sich die Scheiben bei größeren Luftgeschwindigkeiten leicht etwas durch, was bisweilen sogar ein Stehenbleiben der Scheibe zur Folge hatte. Und schließlich brachte die durch die Schwankungen der Netzspannung hervorgerufene Inkonstanz des Luftfeldes eine gewisse Unsicherheit in die Beobachtungsreihen. Nach Möglichkeit wurden diese Meßfehler vermieden durch öfteres Richten der Achse, durch Messen der Luftgeschwindigkeit vor und nach den Versuchen und durch Bildung der Mittelwerte aus einer großen Zahl von Beobachtungsreihen.

Hinsichtlich der Ursache der ganzen Erscheinung könnte man vielleicht auf den Gedanken kommen, daß sie in den Pulsationen des Luftstromes zu suchen sei, die dadurch entstehen, daß die Ventilatorflügel

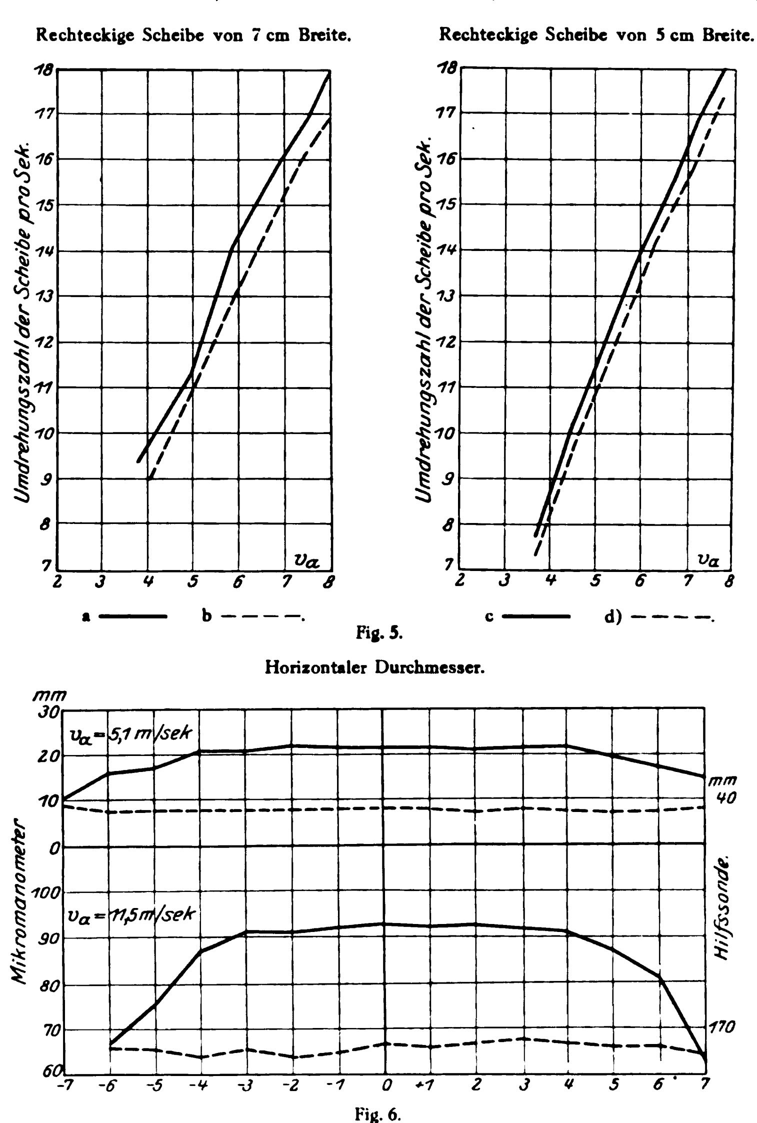


Fig. 5.

Fig. 6.

periodisch vor den durch die Längswände getrennten Abteilungen des Windkanals vorüberschnellen. Aber die Messung der Tourenzahl des Motors ergab unter Berücksichtigung der Zahl der Ventilatorflügel, daß

der Rhythmus dieser Pulsationen wesentlich (9- bis 14 mal) schneller war als die Umdrehungszahl der Scheiben. Immerhin erschien es nützlich, die Versuche auch bei Saugluft auszuführen. Es war anzunehmen, daß in diesem Falle die vom Motor erzeugten Pulsationen nicht oder wenigstens

Quadratscheibe von 7,3 cm Kantenlänge.

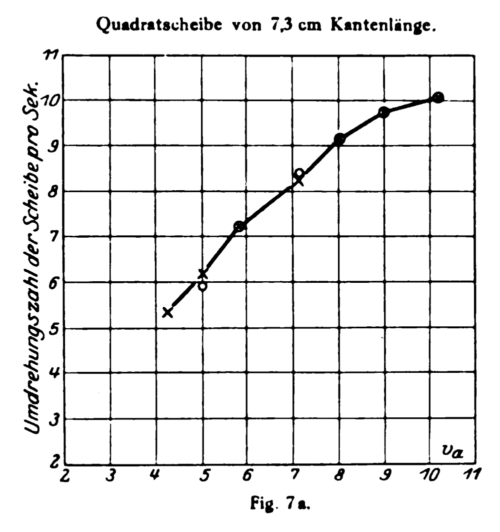


Fig. 7a.

Quadratscheibe von 5 cm Kantenscheibe.

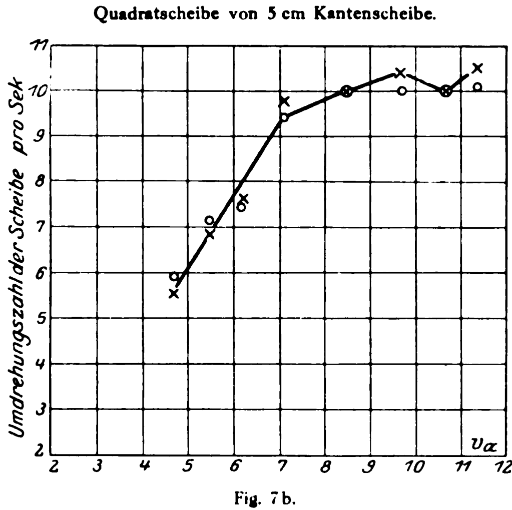


Fig. 7b.

nicht in gleicher Stärke sich am Orte der Scheiben bemerkbar machten. Durch Umschalten des Motors wurde der Drehungssinn des Ventilators umgekehrt. Der Strömungskanal des Windrohres, vor dessen Öffnung bisher die Versuche angestellt worden waren, wurde durch Einschieben

eines genau passenden Rohres um 42 cm verlängert. Dieses Rohr trug an dem Ende, mit dem es eingeschoben wurde, oben und unten je einen Schlitz, durch den die Scheibenachsen frei hindurchgingen. So befanden sich die Scheiben nunmehr im Innern des Rohres in etwa 40 cm Abstand vor dem als Einströmungsöffnung dienenden Ende des Verlängerungsrohres. Zur Messung der Luftgeschwindigkeit mußte jetzt eine Hilfssonde verwandt werden, die seitlich in den Windkanal eingeführt und

Runde Scheibe von 7,68 cm Durchmesser.

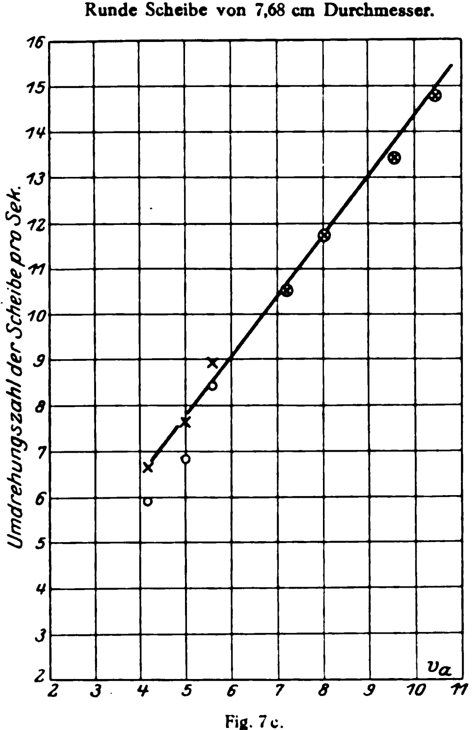


Fig. 7 c.

mit dem Prandtlschen Staurohr geeicht wurde. Die Prüfung der Gleichmäßigkeit des Luftfeldes konnte mit dieser Sonde nur längs des wagerechten Durchmessers durchgeführt werden. Dies geschah bei 5,1 und 11,5 m/sec Luftgeschwindigkeit.

Die graphische Darstellung dieser Messungen (die gestrichelte Linie gibt die gleichzeitige Messung der Netzspannung wieder) in der Fig. 6 zeigt, daß auch hier wieder auf einer mittleren Strecke von 8 cm die Windgeschwindigkeit so gut wie konstant war. Die Messung der Umdrehungszahl war bei den Versuchen mit Saugluft nur mit den beiden

Quadrat- und den beiden runden Scheiben möglich. Ich begnüge mich damit, die Ergebnisse dieser Messungen in den nachstehenden Kurven in graphischer Darstellung vorzulegen.

Die Beobachtungspunkte sind für Rechtsdrehung durch Kreuze, für Linksdrehung durch kleine Kreise bezeichnet. Man sieht, daß hier auch für die kleinere quadratische Scheibe keinerlei systematischer Unterschied in der Umdrehungszahl für die eine und die andere Drehrichtung besteht.

Runde Scheibe von 5,1 cm Durchmesser.

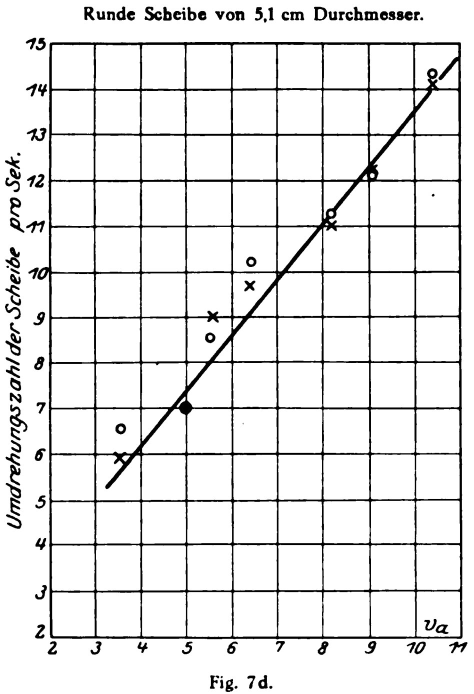


Fig. 7d.

Ein Vergleich der Fig. 3a, b und 7a, 3c, d und 7b, 4a, b und 7c, 4c, d und 7d zeigt, daß die Kurven der bei Saugluft ausgeführten Meßreihen fast vollständig mit den die Messungen bei Druckluft im freien Luftstrahl darstellenden Kurven übereinstimmen. In beiden Fällen zeigt sich für die quadratischen Scheiben der eigentümliche asymptotische Verlauf, für die runden Scheiben der geradlinige. Im folgenden wird die Umdrehungszahl der Scheiben nach beiden Richtungen als gleich angenommen, und es werden den Berechnungen die Mittelwerte der nach beiden Richtungen gemessenen R zugrunde gelegt.

Erklärungsversuch. Beziehungen zum Magnuseffekt. Es handelt sich um die Frage, welche Kräfte die drehende Bewegung der

Scheiben unterhalten. Es muß auf die Platten ein gewisses Drehungsmoment einwirken, das offenbar ein periodisch schwankendes sein dürfte. Dieses Drehungsmoment ist allerdings sehr klein, denn es genügen geringe Reibungswiderstände, um die Drehungen zum Stillstand zu bringen und die Scheiben nach kurzem Hin- und Herpendeln zur Einstellung in die stabile Lage senkrecht zum Luftstrom zu zwingen. Wie kommen nun solche Drehungsmomente zustande? Man kann sich vielleicht folgende Vorstellung bilden. Die Scheibe bleibt nur dann in Drehung, wenn sie mit einer bestimmten Kraft angestoßen wird. Durch die ihr erteilte Bewegung wird die Symmetrie des Luftfeldes gestört, die vorhanden ist, solange die Scheibe sich in der Ruhelage senkrecht zum Luftstrom befindet. Denn sie wirft mit derjenigen Hälfte, die der Strömung entgegengeht, einen Teil der anströmenden Luft auf die andere Seite hinüber. Infolgedessen wird sich auf der mit dem Luftstrom bewegten Seite eine stärkere Strömung entwickeln, während auf der gegenüberliegenden Seite die Strömung gehemmt wird. Diese Unsymmetrie des Feldes bewirkt die Drehung der Platte wie bei einem unterschlächtigen Mühlrad, und andererseits erhält die Drehung der Scheibe die Unsymmetrie des Feldes. Der erforderliche Energieaufwand entstammt natürlich, abgesehen von dem ersten Anstoß der Scheibe, der Energie des Luftstromes. Das Ganze wäre ein Vorgang der Selbsterhaltung einer periodischen Bewegung, wie er sonst ja auch auf anderen Gebieten bekannt ist, Stimmgabeln mit Selbsterregung u. dgl.[1]) Die vorausgesetzte Unsymmetrie des Feldes würde die gleiche sein wie diejenige, die bei einem rotierenden Zylinder den Magnuseffekt bedingt. Daß sie tatsächlich besteht, ließ sich durch das Vorhandensein des Magnuseffektes bei den rotierenden Scheiben experimentell nachweisen. Ein sehr stabil gebauter quadratischer Holzrahmen, der die Glasunterlage und die Führungen für die drehbare Scheibe trug, wurde auf einer Spiegelglasplatte befestigt und ruhte mit dieser nach allen Seiten frei beweglich auf den Stahlkugeln eines Grimsehlschen Kugelbrettes; letzteres bestand aus einer größeren Spiegelglasplatte, die von einem Rahmen gehalten wurde und durch Stellschrauben genau wagerecht eingestellt werden konnte. Über diese Platte waren 800 Stahlkugeln verteilt. Wirkt nun der Luftstrom auf die ruhende Scheibe, so stellt sie sich senkrecht zu ihm ein und das ganze Gestell bewegt sich in Richtung des Luftstromes. Wird aber die Scheibe angestoßen, so daß

[1]) Man kann vor allem auch die zuerst von Quincke beobachteten Rotationen von Körpern in dielektrischen Flüssigkeiten in konstantem elektrischen Felde zum Vergleich heranziehen. Siehe Winkelmanns Handbuch, Bd. IV, S. 156.



sie in Drehung kommt, so tritt zu diesem Vortrieb noch ein Quertrieb hinzu, und das Gestell bewegt sich schräg nach vorn mit dem Luftstrom nach derjenigen Seite hin, auf der die Bewegung der Scheibe mit dem Luftstrom zusammenfällt, entsprechend den Prandtl-Flettnerschen Versuchen. Die Tatsache, daß im vorliegenden Falle die Drehung der Scheiben eine Unsymmetrie des Feldes hervorruft und andererseits der Luftstrom selbst diese Drehung unterhält, führt auf den Gedanken, daß auch bei den Flettnerschen Zylindern der Luftstrom eine die Drehung der Zylinder fördernde Wirkung ausüben müßte. Allerdings ist mir der experimentelle Beweis nicht gelungen. Ich habe vergeblich versucht, Zylinder ebenso wie die Scheiben durch den Luftstrom in dauernder Drehung zu erhalten. Auch bei rauher Oberfläche gelang es nicht. Und das ist auch einleuchtend. Denn im Falle des Zylinders sind die Kräfte viel geringer als bei den Scheiben. Denn dort sind es doch nur die an der einen Zylinderhälfte stärker als an der anderen entlang strömenden Luftmassen, die Reibungskräfte erzeugen, während sich bei den Scheiben aus hydrodynamischen Druckkräften Drehmomente entwickeln können. Immerhin ist aus Versuchen anderer Art zu schließen, daß die vermutete Wirkung besteht. In Amerika hat Lewis den Energiebedarf gemessen, der erforderlich war, um Flettnerzylinder in Drehung zu erhalten einerseits in ruhender, andererseits in strömender Luft, und hat ihn stets in ruhender Luft größer gefunden [1]).

Der vorstehende Erklärungsversuch ist rein qualitativ. Er gestattet keinen quantitativen Ansatz für die Beziehungen zwischen der Drehzahl R und der Windgeschwindigkeit v_a. Diese Beziehung ist bei den runden und bei den langen rechteckigen Scheiben nahezu linear, bei den Quadratscheiben nähert sich die Drehzahl mit wachsendem v_a asymptotisch einem Grenzwert. Bildet man für die runden Scheiben das Verhältnis R/v_a, so erhält man für die größere Scheibe (7,68 cm Durchmesser) Werte, die mit wachsendem v_a von 1,67 bis 1,47 abnehmen, für die kleinere (5,1 cm Durchmesser) Werte, die von 1,45 bis 1,34 abnehmen. Die Inkonstanz der Werte rührt vor allem daher, daß die Kurven nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehen. Eine genauere Darstellung des Verlaufs erhält man, wenn man die Beziehung zwischen R und v_a in der allgemeineren linearen Form $R = a + b \cdot v_a$ ansetzt. Dann lassen sich mit großer Genauigkeit die Beobachtungen an der größeren Platte durch die Gleichung

$$R = 1{,}16 + 1{,}3 \cdot v_a,$$

[1]) Lewis, Flugsport 17, 27, 1925.



diejenigen an der kleineren Platte durch die Gleichung

$$R = 0{,}55 + 1{,}3\, v_a$$

darstellen. Das Charakteristische ist, daß der Faktor b, der die Abhängigkeit von v_a ausdrückt, in beiden Fällen der gleiche, also unabhängig von der Größe der Scheibe ist. Das gleiche zeigt sich bei den rechteckigen Scheiben. Bildet man das Verhältnis R/v_a, so erhält man für die Scheibe von 7 cm Breite die Zahlen

2,32 2,26 2,28 2,23 2,21 2,17,

für die Scheibe von 5 cm Breite die Zahlen

2,03 2,20 2,25 2,23 2,28 2,27.

Auch hier ist also die Umdrehungszahl R für gleiche Werte von v_a nahezu unabhängig von der Plattengröße. In der Tat decken sich auch die entsprechenden Kurven der Fig. 4, 5 und 7c und 7d, wenn man sie übereinanderlegt, fast vollständig. Auch bei den quadratischen Scheiben fallen die Kurven 7a und 7b mit den Anfangs- und Endwerten zusammen und weichen nur in den mittleren Werten etwas voneinander ab. Man kann also aus den Beobachtungen den Schluß ziehen, daß die Drehzahl R, abgesehen von der Luftgeschwindigkeit, nur von der Plattenform, nicht von der Plattengröße abhängt. Dieser Umstand stellt die Drehziffer R/v_a in Parallele zu der Widerstandsziffer ψ_w, von der v. Kármán[1]), wenigstens für den Fall der ebenen Strömung, nachgewiesen hat, daß sie, soweit das Ähnlichkeitsgesetz reicht, nur von der Körperform abhängt. Da nun in der genannten Arbeit der Widerstand einer Fläche im Flüssigkeitsstrom auf die Ablösung von Wirbeln hinter der Fläche zurückgeführt wird, so legt obige Parallele den Gedanken nahe, ob vielleicht der Rhythmus der Drehung der Scheiben mit dem Rhythmus dieser periodischen Wirbelablösung in Beziehung steht, möglichenfalls übereinstimmt.

Beziehung zur Wirbelablösung. Die Kármánschen Betrachtungen galten nur für zweidimensionale Verhältnisse, d. h. für eine unendlich lange Platte, die sich in einer unendlich ausgedehnten, gleichförmigen Strömung mit ihrer Längserstreckung senkrecht zur Stromrichtung befindet. Um diese Bedingung einigermaßen zu erfüllen, wurden die Messungen mit den langen rechteckigen Scheiben angestellt, die sich mit ihrer langen Seite quer durch den ganzen Luftstrahl erstreckten. Auf diese Messungen müssen sich daher die Betrachtungen beschränken. In den Kármánschen Formeln bedeutet U die Geschwindigkeit der

[1]) v. Kármán und Rubach, Phys. ZS. **13**, 57, 1912.

Strömung, u die Eigengeschwindigkeit, mit der die Wirbel hinter der Platte sich nach der Platte hin bewegen, also $U - u$ die Geschwindigkeit ihres Fortschreitens im Raume. Bilden sich an jedem Rande in der Sekunde n Wirbel, so ist der Abstand l der aufeinanderfolgenden Wirbel $l = \frac{U - u}{n}$. Bedeutet d die Breite der Platte, so sind nach Kármán die Verhältnisse l/d und u/U „Größen, die innerhalb des Anwendungsgebietes des quadratischen Widerstandsgesetzes nur von der Körperform abhängen". Für die Platte erhalten v. Kármán und Rubach die folgenden Werte:

$$\frac{l}{d} = 5{,}5, \quad \frac{u}{U} = 0{,}20.$$

Daraus folgt für die Zahl der in der Sekunde an jedem Plattenrand entstehenden Wirbel nach obiger Formel

$$n = \left(1 - \frac{u}{U}\right) \cdot \frac{U}{l} = \frac{0{,}8}{5{,}5} \cdot \frac{U}{d},$$

$= 0{,}029 \,.\, U$ für die Platte von 5 cm Breite,
$= 0{,}021 \,.\, U$ „ „ „ „ 7 „ „

wobei U in cm/sec zu rechnen ist. Die Werte der beiden Zahlenreihen der Tabellen S. 381 (Fig. 5a und b) ergeben folgende Werte für n, unter die ich die Werte der betreffenden R setze:

Für die Platte von 7 cm Breite:

$n =$	8,0	10,4	12,6	14,5	15,8	16,8
$R =$	8,8	11,1	13,7	15,4	16,6	17,4
$n/R =$	0,91	0,94	0,92	0,94	0,95	0,96

Für die Platte von 5 cm Breite (Fig. 5c und d):

$n =$	10,7	13,1	17,1	19,4	20,9	22,6
$R =$	7,5	9,9	13,3	15,0	16,4	17,7
$n/R =$	1,42	1,32	1,25	1,29	1,29	1,28

Das Verhältnis der Wirbelzahl zur Umdrehungszahl ist also für die größere Platte ein wenig kleiner als 1, für die kleinere Platte etwas größer. Wenn man berücksichtigt, daß die Kármánschen Rechnungen für eine im Strome senkrecht ruhende Platte gelten, während hier die Platte sich in drehender Bewegung befindet, so ist eine Übereinstimmung der beiden Zahlen am Ende auch nicht zu erwarten. Aber man kann wohl sagen, daß die Zahl der Umdrehungen von der Größenordnung der Zahl der Wirbelablösungen ist. Man könnte vielleicht auch noch erwarten, daß die Zahl der Wirbelablösungen doppelt so groß wäre als die Zahl der ganzen Umdrehungen, da ja die Platte nach jeder halben Umdrehung

sich in derselben Lage dem Strome gegenüber befindet[1]). Diese Überlegung würde freilich in den obigen Zahlenreihen keine Bestätigung finden. Daß aber in der Tat auch an rotierenden Scheiben Wirbelablösungen stattfinden, habe ich in der gleichen Weise wie v. Kármán und Rubach durch Nachahmung der Erscheinungen in einem Wasserstrom geprüft. Herr Dr. Faber, der mit Untersuchungen über Wirbelbildung an Pfeifen beschäftigt war, stellte mir in liebenswürdiger Weise seine Apparatur zur Verfügung. Die Versuchsanordnung war folgende: Wasser strömte mit geringer Geschwindigkeit über einen Trog, dessen Boden aus Glas bestand. Der Trog mußte sehr sorgfältig horizontal gestellt sein. Zur Vermeidung von Turbulenz wurde das Wasser zunächst gestaut und mußte dann noch zwei feine Siebe passieren. Gefärbt wurde das Wasser mit Kaliumpermanganat, und zwar trat die färbende Flüssigkeit aus einem Rechen aus; derselbe bestand aus einem Rohre, an dem in geringen Abständen sehr feine Ausflußröhrchen angebracht waren. Durch eine Klemmvorrichtung konnte der Rechen in jede Lage gebracht werden. Die im Wasser stehende Scheibe bleibt natürlich nicht von selbst in Drehung, sondern muß mit Hilfe eines Schnurlaufes dauernd in Drehung gehalten werden. Der Apparat wurde von einer Bogenlampe von unten her durchleuchtet und das von einem unter 45^0 darüberstehenden Spiegel reflektierte Bild photographiert

Die Fig. 8a und b stellen eine im Wasserstrom ruhende Scheibe dar. Die Scheibe der Fig. 8a ist senkrecht zur Strömung 1 cm breit, die der Fig. 8b ist 2 cm breit. Da die 1 cm breite Scheibe durch den Schnurwirbel verdeckt ist, wird ihre Stellung kenntlich gemacht durch einen Zeiger, der an ihr über der Wasseroberfläche angebracht ist. Man erkennt in beiden Fällen die Wirbelbildung und den Vorstrom, entsprechend den allerdings wesentlich deutlicheren Bildern von Rubach[2]).

Die Fig. 9a und b zeigen die kleine Scheibe von 1 cm Breite, Fig. 9c die größere von 2 cm Breite in Rotation. Das Wasser strömt in Richtung der Pfeile von links nach rechts. Die Scheiben drehen sich in allen drei Fällen entgegengesetzt dem Drehungssinn des Uhrzeigers. Wir

---

[1]) In den Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 35, 1925, hat Herr W. König in einem kurzen Vorbericht über meine Arbeit das Ergebnis meiner Messungen in diesem Sinne gedeutet. Die damaligen Berechnungen von n beruhten auf einer komplizierteren Ableitung aus dem durch besondere Versuche ermittelten Widerstand, den die Platten im Luftstrom erfuhren. Die obige einfachere und den Bedingungen des Kármánschen Ansatzes besser entsprechende Ableitung läßt das Resultat nicht so deuten.

[2]) Phys. ZS. **13**, Tafel VII und VIII, 1912.

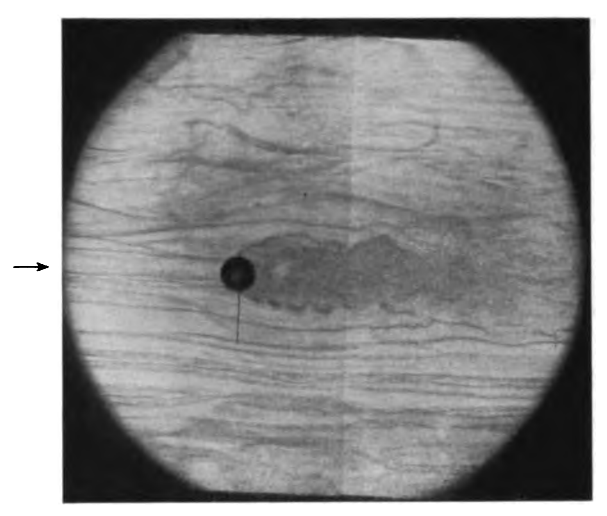


Fig. 8 a. Wirbelbildung hinter der ruhenden Scheibe von 1 cm Breite.

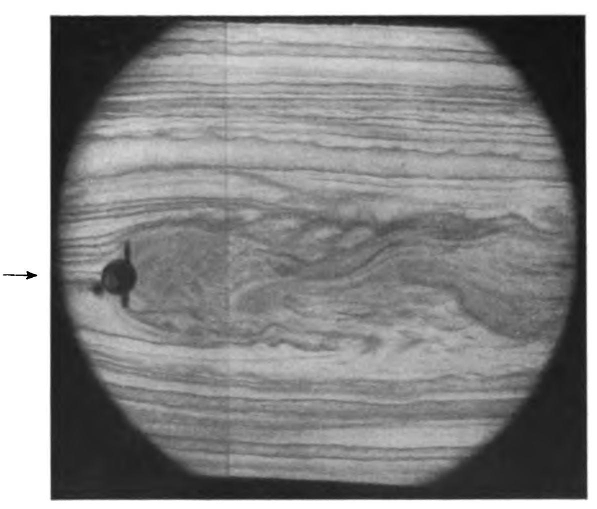


Fig. 8 b. Wirbelbildung hinter der ruhenden Scheibe von 2 cm Breite.

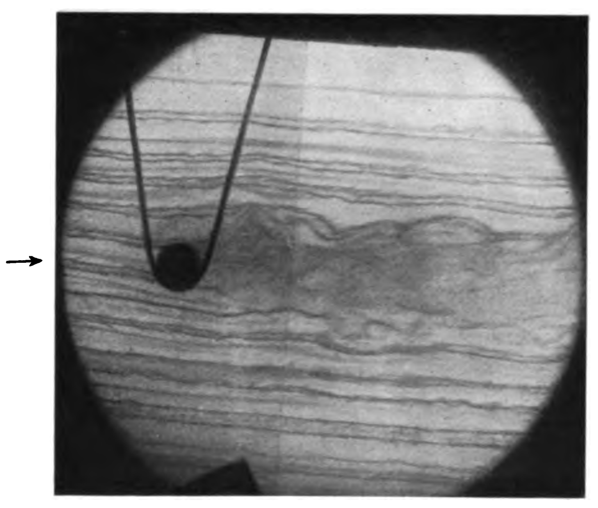


Fig. 9 a. Wirbelbildung hinter der rotierenden Scheibe von 1 cm Breite.

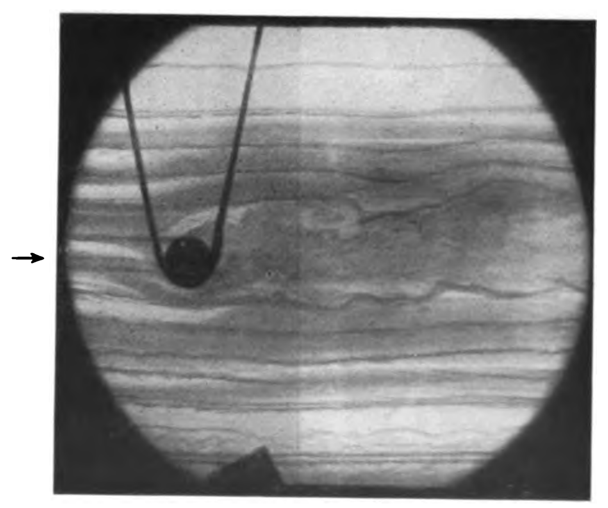


Fig. 9 b. Wirbelbildung hinter der rotierenden Scheibe von 1 cm Breite.

sehen überall eine starke Wirbelbildung an der Seite der Scheibe, die der Wasserströmung entgegengedreht wird, in den Bildern an den oberen Kanten. Auf der entgegengesetzten Seite bilden sich die Wirbel nicht mehr aus, wir sehen nur kleine Ansätze zur Wirbelbildung in Gestalt von zackigen Strömungslinien. Besonders gut sind diese in Fig. 9b und c.

Eine Projektion des ganzen Vorganges auf einen Schirm zeigte uns deutlicher als diese Momentaufnahmen das Ablösen und Aufrollen der einzelnen Wirbel. Man erkannte weiterhin auf dem Projektionsbild deutlich, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers an der unteren

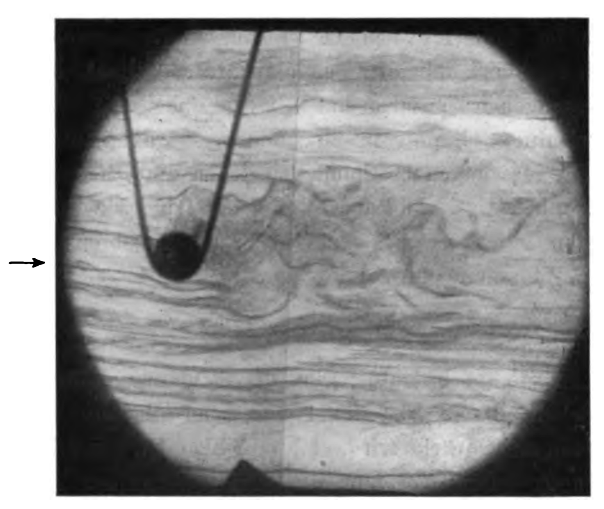


Fig. 9c. Wirbelbildung hinter der rotierenden Scheibe von 2 cm Breite.

Kante der rotierenden Scheibe viel größer war als an der entgegengesetzten Seite, an der die starke Wirbelbildung auftritt. Diese im Wasser beobachteten Erscheinungen können wir ohne weiteres auf Scheiben übertragen, die einem Luftstrom ausgesetzt sind.

Wenn man aus diesen Beobachtungen den Schluß zieht, daß die Wirbelablösung sich vor allem an dem Rande vollzieht, der sich der Flüssigkeitsströmung entgegenbewegt, an dem also die Flüssigkeit mit der kleineren Geschwindigkeit vorbeiströmt, so ist man versucht, für die Berechnung von n in die obigen Formeln nicht U, sondern $U + w$ einzusetzen, unter w die der Flüssigkeitsströmung entgegengerichtete Geschwindigkeit des Scheibenrandes verstanden. Da $w = \pi . d . R$ ist und R/U für unsere Platten den konstanten Wert 2,26 hat, oder 0,0226, wenn U in cm/sec ausgedrückt wird, so würden sämtliche Werte von n,

wie sie oben berechnet wurden, noch mit $(1 + 0{,}0226 \,.\, \pi \,.\, d)$ zu multiplizieren sein, also mit 1,5 für die größere Scheibe und 1,35 für die kleinere, und der Mittelwert von n/R würde für die größere Scheibe auf 1,38, für die kleinere auf 1,73 hinaufrücken. Doch steht dieser ganzen Überlegung das Bedenken gegenüber, daß bei dieser Form des Ansatzes die Symmetrie der Wirbelablösung an den beiden Plattenrändern und damit die Unterlage der Kármánschen Rechnungen verlorengeht.

Um zu prüfen, wie weit die Voraussetzungen der Kármánschen Rechnung für ruhende Platten auch bei meiner Versuchsanordnung erfüllt sind, habe ich noch den Widerstand gemessen, den die Platten bei senkrechter Lage im Luftstrom bei verschiedenen Stromgeschwindigkeiten erfahren. Ich habe mich dabei des Pendelapparates bedient, den W. König für diese Messungen beschrieben hat [1]). Um dabei den Widerstand der Aufhängevorrichtung eliminieren zu können, wurde dieser Widerstand durch besondere Messungen bestimmt, bei denen die Scheibe nicht an der Meßvorrichtung befestigt, wohl aber in gleicher Lage wie bei der Messung ihres Widerstandes fest vor der Meßvorrichtung angebracht wurde. Die Kármánsche Widerstandsformel

$$W = \psi_w \cdot \varrho \,.\, d \,.\, U^2,$$

in der ϱ die Luftdichte bedeutet, gibt den Widerstand für die Längeneinheit der Scheibenlänge, also für 1 cm, wenn alles in Gramm, Zentimeter, Sekunden ausgedrückt wird. Ich muß also den von mir gemessenen Widerstand noch durch die vom Luftstrom getroffene Scheibenlänge dividieren, um ψ_w berechnen zu können. Hierin liegt eine große Unsicherheit. Denn die Platte ragt beiderseits um 2 cm aus dem Luftstrahl heraus, und die Strömungsgeschwindigkeit ist über den Querschnitt des Luftstrahles keineswegs gleichmäßig verteilt. Nach den Messungen ist die Geschwindigkeit U über ein zentrales Feld von 8 cm Durchmesser nahezu konstant verteilt, fällt aber vom Rande dieses zentralen Teiles nach dem Rande des Strahles ziemlich stark ab [2]). Nimmt man in roher Annäherung an, daß vom Rande des zentralen Feldes an bis zum Rande des Luftstrahles, d. h. von der Mitte gerechnet von 4 bis 10 cm Radius. die Geschwindigkeit linear abnimmt, so kann man den Mittelwert der

[1]) Siehe oben oder Phys. ZS. **18**, 1013—1016, 1912.

[2]) Hinsichtlich dieser Verteilung der Geschwindigkeit über den Querschnitt bei einem Strahl von den hier benutzten mäßigen Geschwindigkeiten sei auch auf die Untersuchung von W. Zimm verwiesen: Über die Strömungsvorgänge im freien Luftstrahl. Forschungsarbeiten a. d. Geb. d. Ingenieurwesens, Heft 234, 1921.

Wirkungen berechnen unter der Voraussetzung, daß an jeder Stelle der Scheibe die dort vorhandene Geschwindigkeit nach obigem Gesetz zur Wirkung kommt. Die ganze Wirkung auf die Platte ist dann so, als ob die Geschwindigkeit U gleichmäßig über eine Scheibe von 12 cm Länge verteilt wäre. Dividiert man dieser Überlegung gemäß die gemessenen Widerstände, nach Multiplikation mit $g = 981$, durch $12 . \varrho . d . U^2$, so erhält man ψ_w. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse dieser Berechnungen. Die erste Reihe gibt die Werte von $U = v_a$, d. h. die nach der Formel S. 376 korrigierten Messungen der Windgeschwindigkeit in m/sec, die zweite Reihe die Widerstände in Gramm nach Abzug des Widerstandes der Aufhängevorrichtung, die dritte Reihe die daraus errechneten Werte von ψ_w.

Rechteckige Scheibe von 7 cm Breite; $\varrho = 0{,}001\,167$:

v_a	4,2	4,5	5,8	6,7	7,3	7,9	m/sec
w	17,8	20,5	28,0	33,3	38,1	45,7	g
ψ_w . . .	1,01	1,01	0,83	0,74	0,72	0,73	

Rechteckige Scheibe von 5 cm Breite; $\varrho = 0{,}001\,166$:

v_a	3,7	4,3	5,7	6,6	7,4	7,9	m/sec
w	10,8	13,9	21,3	27,1	31,9	36,4	g
ψ_w . . .	1,10	1,05	0,92	0,87	0,82	0,81	

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich also die Widerstandszahl ψ_w nicht als konstant, sondern abnehmend mit wachsender Geschwindigkeit. Das quadratische Widerstandsgesetz ist also bei diesen Messungen nicht erfüllt, obwohl es sich um Strömungserscheinungen mit Reynoldsschen Zahlen zwischen $1{,}26 . 10^5$ und $3{,}8 . 10^5$ handelt, für die Wieselsberger bei seinen sorgfältigen Messungen im Windkanal des Göttinger Aerodynamischen Instituts [1]) für Scheiben Gültigkeit des quadratischen Widerstandsgesetzes gefunden hatte. Der Grund der Abweichung beruht im vorliegenden Falle offenbar auf der Unvollkommenheit meiner Apparatur, d. h. auf der ungleichmäßigen Verteilung der Geschwindigkeit im Stromfeld, durch die ein Abfließen der anströmenden Luft nicht bloß über die Plattenränder hinweg, in der zur Längsrichtung der Scheibe senkrechten Ebene, wie es dem von Kármán berechneten Idealfall entsprechen würde, sondern auch in seitlichen Richtungen parallel zur Längsrichtung der Scheibe von Stellen höheren zu Stellen niederen Druckes stattfinden wird.

[1]) C. Wieselsberger, Phys. ZS. **23**, 219—224, 1922.

Auch ist zu berücksichtigen, daß die Breite der Scheiben relativ groß ist für die Dimensionen des Luftstrahles. Daß immerhin die Strömung dem v. Kármánschen Idealfall bis zu einem gewissen Grade nahekommt, dafür spricht der Umstand, daß die Werte der Widerstandszahl um den von v. Kármán berechneten theoretischen Wert 0,80 herumliegen. Nach den Messungen Wieselsbergers würde für den Fall einer rechteckigen Scheibe von unendlicher Längenausdehnung, wie es für unsere den ganzen Strahlquerschnitt durchsetzenden Scheiben anzunehmen wäre, die Widerstandszahl 1,0 betragen, während die Widerstandszahl für Scheiben, deren Längserstreckung nur viermal größer ist als die Breite, nur 0,6 wäre.

Bei den quadratischen und runden Scheiben, die sich vollständig im zentralen Gebiet der gleichförmigen Strömung befanden, hat sich das quadratische Widerstandsgesetz etwas besser, wenn auch hier nicht vollständig bewährt, wie die nachfolgenden Tabellen beweisen. Unter ψ_w ist hier der Faktor verstanden, mit dem das Produkt $\varrho \,.\, F \,.\, U^2$ (F Gesamtfläche der Scheibe) multipliziert werden muß, um den Gesamtwiderstand in Dyn zu ergeben.

Quadratscheibe, Kante 7,3 cm, $\varrho = 0{,}001186$, $F = 53{,}2\ \text{cm}^2$:

v_a . . .	3,1	3,9	4,3	5,1	6,0	6,3	6.6	7,1	7,7
w . . .	3,5	4,9	6,1	8,4	11,1	11,5	12,7	14,1	16,5
ψ_w . .	0,56	0,50	0,51	0,50	0,48	0,45	0,45	0,43	0,43

Quadratscheibe, Kante 5 cm, $\varrho = 0{,}001\,182$, $F = 25{,}0\ \text{cm}^2$:

v_a	4,2	4,9	5,9	6,4	7,1
w	2,7	3,5	4.9	5.7	6,8
ψ_w	0,51	0,48	0,47	0,46	0,15

Runde Scheibe, Durchm. 7,68 cm, $\varrho = 0{,}001\,182$, $F = 46{,}3\ \text{cm}^2$:

v_a	3,1	4,1	5,2	6,0	6,5	7,2
w	3,4	5,2	7,4	9,3	11,7	12,7
ψ_w	0,63	0,55	0,49	0,46	0,50	0,44

Runde Scheibe, Durchm. 5,1 cm, $\varrho = 0{,}001\,182$, $F = 20{,}4\ \text{cm}^2$:

v_a	3,1	4,0	5,2	5,8	6,3
w	1,6	2,1	3,3	4,3	5,2
ψ_w	0,68	0,53	0,50	0.52	0,53

Charakteristisch ist auch hier wieder, daß die Widerstandszahl bei gleicher Windgeschwindigkeit unabhängig von der Plattengröße ist. Sie

nimmt bei den quadratischen Platten mit ausgesprochener Regelmäßigkeit bei wachsender Windgeschwindigkeit ab von 0,56 bis 0,43. Bei den runden Scheiben schwankt sie, wenn man von dem hohen Werte für die kleinste Windgeschwindigkeit absieht, unregelmäßig um den Wert 0,50 herum. Wieselsberger fand für runde und quadratische Scheiben den Wert 0,55 bei Reynoldsschen Zahlen zwischen 10^4 und 10^6, und fand an seinen runden Platten das quadratische Widerstandsgesetz genau bestätigt. Im Gegensatz zu diesen und auch zu meinen Messungen hat Zickendraht[1]) mit einem dem von mir benutzten ähnlichen Luftstrahlgebläse die Widerstandszahl runder Scheiben sowohl mit der Plattengröße wie mit der Windgeschwindigkeit etwas wachsend gefunden; sie steigt bei Windgeschwindigkeiten zwischen 3 und 7 m/sec für eine Platte von 50 cm² von 0,57 bis 0,62, für eine Platte von 25 cm² von 0,52 bis 0,58. Die Verschiedenheit dieser Resultate zeigt offenbar, wie schwer es ist, bei solchen Versuchen mit Luftströmen übereinstimmende Versuchsbedingungen herzustellen. Der bei den rechteckigen Platten oben durchgeführte Gedanke, nach Beziehungen zwischen den von mir gemessenen Drehzahlen und den Häufigkeitszahlen der Wirbelablösungen zu suchen, läßt sich bei den quadratischen und runden Platten nicht ausführen, da die von v. Kármán abgeleiteten Beziehungen zwischen Widerstand und Wirbelablösung ja nur für zweidimensionale Strömungen gelten und sich auf die Fälle der runden und quadratischen Platten nicht übertragen lassen.

Da die Rotationen von der Richtung des Luftstromes unabhängig sind, könnte man es für selbstverständlich halten, daß sie, wie es Neesen beobachtet hat — übrigens Versuche, deren Wiederholung mir nicht gelungen ist, — auch in einer tönenden Luftsäule eintreten, geradeso wie die stabile Einstellung der Scheiben senkrecht zum Luftstrom in einer tönenden Luftsäule ebenso eintritt, wie in einem konstant fließenden Luftstrome. Aber auf diesen Fall eines so schnell seine Richtung wechselnden Luftstromes würden die im obigen angestellten Betrachtungen offenbar nicht anzuwenden sein. Ich muß daher die Frage nach dem Mechanismus des ganzen Vorganges vorläufig offenlassen.

Ich fasse das Ergebnis der Arbeit kurz zusammen:

Es sind die Drehgeschwindigkeiten gemessen worden, die quadratische, runde und lange rechteckige Platten in einem Luftstrom von

---

[1]) H. Zickendraht, ZS. f. Phys. 12, 232—242, 1922.

konstanter Geschwindigkeit annehmen. Die Drehzahlen sind unabhängig von dem Sinne der Drehung.

Für die runden und die rechteckigen Scheiben sind die Drehzahlen der Luftgeschwindigkeit proportional, für die quadratischen Platten streben sie einem Grenzwert zu. Sie hängen nicht von der Plattengröße, sondern nur von der Plattenform ab.

Für die rechteckigen Platten konnte aus den Kármánschen Formeln die Zahl der Wirbelablösungen in der Sekunde berechnet und mit der Drehzahl verglichen werden. Das Verhältnis beider liegt zwischen 0,9 und 1,4.

Das Trägheitsmoment der CO-Molekel.

Von **Clemens Schaefer** und **Bernhard Philipps** in Marburg (Lahn).

(Eingegangen am 5. März 1926.)

Das Trägheitsmoment der CO-Molekel ist zwar schon aus den Messungen von Burmeister[1]) an der Doppelbande bei 4,6 μ zu $14{,}6 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^2$ bestimmt worden. Die Aufspaltung der Bande betrug nach Burmeister 120 $\mu\mu$, die von ihm mit Flußspatprisma gemessen wurde.

Da uns von einem Fachgenossen gelegentlich ein Zweifel an diesem Wert des Trägheitsmomentes ausgesprochen wurde, haben wir die Aufspaltung der Oktave der Grundschwingung untersucht, die bei etwa 2,35 μ liegt. Aus zehn sorgfältigen Messungen mit der großen Dispersion des Quarzprismas fanden wir für die Komponenten der Oktave die Wellenlängen:

$$\lambda_1 = 2{,}385\,\mu,$$
$$\lambda_2 = 2{,}354\,\mu,$$

woraus ein Abstand von $\Delta\lambda = 30{,}55\,\mu\mu$ sich ergibt.

Daraus folgt ein Trägheitsmoment von

$$J = 14{,}8 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^2,$$

das wir bis auf etwa 2 Proz. für richtig halten. Genauer kann man daher schreiben:

$$J = (14{,}8 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^2.$$

Der Burmeistersche Wert hat sich also vollkommen bestätigt.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, im März 1926.

[1]) W. Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 609, 1913.

Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Sirk: Die Druckabhängigkeit der atomaren Schwingungsfrequenzen bei elementaren Festkörpern[1].

Von F. I. G. Rawlins in Cambridge (England).

(Eingegangen am 15. Februar 1926.)

Darf ich einige Bemerkungen über die interessante Arbeit von Herrn Sirk machen?

Die Übereinstimmung zwischen den Werten für ν (thermisch) und ν (Lindemann) ist sehr unregelmäßig und steht nur in einer losen Beziehung zu den Kristalleigenschaften. Während es sich zeigt, daß die Übereinstimmung für Blei — und auch für Silber — sehr gut ist, beträgt der Unterschied der ν-Werte für Aluminium (ebenfalls flächenzentriert kubisch) ungefähr 10 Proz. Die Abweichung tritt gewöhnlich bei Grundstoffen auf, deren Schmelzpunkt hoch liegt, obgleich man Ausnahmen leicht zeigen kann (z. B. Aluminium, wie bereits erwähnt).

Im allgemeinen ist ν (thermisch) $> \nu$ (Lindemann). Daher sind die p-Werte in Gleichung (9) in der Mehrzahl der Fälle wahrscheinlich zu groß, aber ein Blick auf Gleichung (8) zeigt, daß dies nur eine geringe Wirkung auf $\frac{1}{\nu^*}\left(\frac{d\nu^*}{dp}\right)_s$ ausübt. Diese ist jedenfalls ganz unzulänglich, um den schließlichen Widerspruch zu erklären (S. 898).

Es würde sehr wertvoll sein, die Berechnung für niedrigschmelzende Grundstoffe auszuführen. Man könnte dann eine bedeutende Verbesserung erwarten.

Wenn man die Ausdrücke (3) und (8) gleichsetzt, so muß die (T, p)-Kurve einen Inflexionspunkt bei $\gamma = \frac{1}{3\varrho}$ haben, was mit einem konstanten γ für alle Körper nicht verträglich ist. Endlich ist es klar, daß die Grüneisenschen und Lindemannschen Vorstellungen niemals zu Gleichungen führen werden, welche vollständig in Einklang stehen.

[1]) ZS. f. Phys. **33**. 894, 1925.

Variationsprinzip und Quantenbedingung in der neuen Quantenmechanik.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 1. März 1926.)

Das Hamiltonsche Prinzip der neuen Quantenmechanik und die Quantenbedingung haben nicht als zwei getrennte, voneinander unabhängige Prinzipien zu gelten, in dem Sinne, als würde die Quantenbedingung die Freiheiten der Anfangsbedingungen des dynamischen Problems a posteriori einschränken. Sie ist vielmehr eine a priori Forderung, die bei der Variation die Rolle einer Nebenbedingung spielt. Die Energiematrix erscheint dabei als Lagrangescher Multiplikator.

Die Bewegungsgleichungen der neuen Quantenmechanik werden aus einem Hamiltonschen Prinzip abgeleitet, das formal dem Hamiltonschen Prinzip der klassischen Mechanik nachgebildet ist. An die Form dieses Prinzips läßt sich eine einfache Bemerkung anknüpfen, die für das prinzipielle Verständnis und die innere Geschlossenheit der Theorie nicht ohne Bedeutung sein dürfte.

Soweit es sich um einen einzigen Freiheitsgrad handelt, wird das Hamiltonsche Prinzip der Quantenmechanik nach Born-Jordan[1]): Zur Quantenmechanik I, Gleichung (34), in folgender Weise formuliert: Es soll die Diagonalsumme

$$D(\boldsymbol{p}\dot{\boldsymbol{q}} - \boldsymbol{H}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})) \tag{1}$$

zu einem Extremum gemacht werden bei freier Variation der Matrizen $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$.

Da wir für $\dot{\boldsymbol{q}}$ schreiben können:

$$\dot{\boldsymbol{q}} = \boldsymbol{W}\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}\boldsymbol{W}, \tag{2}$$

wo $\boldsymbol{W}$ die Energiematrix ist, so tritt im Wirkungsprinzip der Ausdruck

$$\boldsymbol{p}\dot{\boldsymbol{q}} = \boldsymbol{p}\boldsymbol{W}\boldsymbol{q} - \boldsymbol{p}\boldsymbol{q}\boldsymbol{W} \tag{3}$$

auf, und wenn wir berücksichtigen, daß bei der Diagonalsummenbildung eine zyklische Vertauschung vorgenommen werden darf, erkennen wir, daß wir statt (1) auch schreiben dürfen:

$$D(\boldsymbol{W}(\boldsymbol{q}\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}\boldsymbol{q}) - \boldsymbol{H}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})) = \text{Extremum}. \tag{4}$$

Die Matrix $\boldsymbol{W}$ soll bei der Variation als eine Konstante betrachtet werden.

Die auffallende Eigentümlichkeit, daß im Wirkungsprinzip dieselbe Kombination $\boldsymbol{p}\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}\boldsymbol{p}$ auftritt, die auch in die Quantenbedingung eingeht, läßt sich nun überaus einfach interpretieren. Wir dürfen die

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925.



$\boldsymbol{p}$- und $\boldsymbol{q}$-Matrizen von Anfang an nicht als frei zu variierende Funktionen betrachten, da nur solche $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ in Frage kommen können, die der Quantenbedingung

$$\boldsymbol{p}\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}\boldsymbol{p} = \frac{h}{2\pi i}\boldsymbol{1}$$

genügen. Wir haben es hier also zu tun mit einem Variationsproblem, dem eine Nebenbedingung vorgeschrieben ist.

Es sei folgendes Variationsproblem vorgelegt. Gegeben sei eine Hamiltonsche Funktion $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$. Es soll die Diagonalsumme:

$$D(\boldsymbol{H}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})) = \text{Extremum} \tag{5}$$

werden, wenn $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ der Nebenbedingung

$$\boldsymbol{p}\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}\boldsymbol{p} = \text{gegeben} \tag{6}$$

genügen. Nach der klassischen Methode, wie man Nebenbedingungen zu berücksichtigen hat, haben wir nach Lagrange jede Nebenbedingung mit einem unbekannten Faktor λ_i zu multiplizieren und zur Wirkungsfunktion zu addieren. Die so modifizierte Wirkungsfunktion behandeln wir dann wie bei einem freien Variationsproblem, wobei die λ_i als Konstanten zu betrachten sind.

Wenn die Nebenbedingung in Form einer Matrix vorgeschrieben ist, so bedeutet das so viel Bedingungsgleichungen, wie die Matrix Elemente hat. Die Bedingung

$$\boldsymbol{U} = \text{gegeben}$$

bedeutet in Elemente aufgelöst die Nebenbedingungen:

$$u_{ik} = \text{const.}$$

Die Modifikation, die wir am Wirkungsprinzip vorzunehmen haben, bedeutet also jetzt die Addition der Summe:

$$\sum_{i,k} \lambda_{ki}\, u_{ik}. \tag{7}$$

Betrachten wir die Größen λ_{ik} als Elemente einer Matrix $\boldsymbol{W}$, so haben wir es hier offenbar mit der Diagonalsumme des Produktes $\boldsymbol{W}\boldsymbol{U}$ zu tun

$$\sum_{i,k} \lambda_{ki}\, u_{ik} = D(\boldsymbol{U}\boldsymbol{W}) = D(\boldsymbol{W}\boldsymbol{U}). \tag{8}$$

Als Lagrangescher Multiplikator erscheint also jetzt eine Matrix $\boldsymbol{W}$, und die Wirkungsfunktion ist um die Diagonalsumme des gebildeten Produktes zu vergrößern. In unserem Falle ist:

$$\boldsymbol{U} = \boldsymbol{p}\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}\boldsymbol{p}, \tag{9}$$

und so entsteht aus dem Variationsproblem (5) mit der Nebenbedingung (6) das **freie** Variationsproblem:

$$D(\boldsymbol{H}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}) + \boldsymbol{W}(\boldsymbol{pq} - \boldsymbol{qp})) = \text{Extremum}, \tag{10}$$

wobei die Matrix $\boldsymbol{W}$ als gegeben zu gelten hat und a posteriori so zu bestimmen ist, daß die Nebenbedingung (6) erfüllt wird. Ein Vergleich mit (4) und rückwärts bis (1) zeigt, daß wir so genau zur Born-Jordanschen Formulierung des Hamiltonschen Prinzips der neuen Quantenmechanik zurückkommen.

Wir sind damit zu einer wesentlich neuen Auffassung über die Bedeutung der Quantenbedingung gelangt. Seit Aufstellung der Quantentheorie war man gewohnt, der Quantenbedingung die Rolle einer gewissen Auswahl in den dynamisch möglichen Bahnen zuzuschreiben, in dem Sinne, als würden die vom Hamiltonschen Prinzip noch frei gelassenen Anfangsbedingungen durch die Quantenbedingung eingeschränkt werden. Es schien also eine gewisse mathematisch nicht gut verständliche „Überbestimmung" des Variationsproblems vorzuliegen, deren innerer Sinn immer rätselhaft blieb. Im Lichte der neuen Quantenmechanik können wir der Quantenbedingung einen ganz anderen Sinn beilegen. Die Quantenbedingung bedeutet eine a priori zu stellende Forderung in bezug auf die durch das Wirkungsprinzip zu bestimmenden Funktionen und ist darum als eine **Einschränkung der freien Variationsmöglichkeiten** aufzufassen. Sie spielt bei der Variation die Rolle einer **Nebenbedingung**, und nicht die einer nachträglichen Einschränkung der durch das Variationsproblem gelassenen Freiheiten.

Die veränderte Fassung, die wir hier dem Problem gegeben haben, ist für die Resultate vorerst noch insofern belanglos, als sie zu denselben Bewegungsgleichungen führt und darum im Prinzip nichts Neues zu geben scheint. Wir wollen aber beachten, daß jetzt die Energiematrix $\boldsymbol{W}$ und die „Quantenmatrix" $\boldsymbol{U}$ (so wollen wir der Kürze halber die Matrix $\boldsymbol{pq} - \boldsymbol{qp}$ bezeichnen) gewissermaßen ihre Rollen vertauscht haben. In der ursprünglichen Theorie wird $\boldsymbol{W}$ als Diagonalmatrix vorausgesetzt und daraus bewiesen, daß auch $\boldsymbol{U}$ eine Diagonalmatrix sein muß. Für uns gilt umgekehrt $\boldsymbol{U}$ als gegebene Größe, und wir müssen die Diagonaleigenschaft von $\boldsymbol{W}$ erschließen. Nun ist ja der aus den Bewegungsgleichungen folgende „Energiesatz"

$$\boldsymbol{UW} - \boldsymbol{WU} = 0 \tag{11}$$

in bezug auf $\boldsymbol{U}$ und $\boldsymbol{W}$ reziprok. Er besagt lediglich, daß $\boldsymbol{U}$ und $\boldsymbol{W}$ dieselben Hauptachsenrichtungen haben, wenn also die eine Matrix auf



ihre Hauptachsen transformiert ist, so ist es auch die andere. Diese Hauptachsentransformation ist aber nur so lange eindeutig durchzuführen, solange alle Hauptachsen voneinander verschieden sind. Treten „Entartungen“ infolge „mehrfacher Eigenwerte“ ein, so werden die Folgerungen aus Gleichung (11) für die entsprechenden Hauptachsenrichtungen naturgemäß illusorisch, da diese Richtungen nicht mehr eindeutig festliegen. Wenn wir von W auf U schließen wollen, tritt die Schwierigkeit nur bei mehrfachen Eigenwerten der Energiematrix auf, die im allgemeinen leicht zu umgehen sein werden. Wollen wir aber von U auf W schließen, so liegen die Verhältnisse besonders ungünstig, da die Matrix U der Quantenbedingung gemäß lauter gleiche Hauptachsen haben soll, also im höchsten Grade entartet ist.

Aus diesem Grunde wird es jetzt nicht möglich sein, die Diagonaleigenschaft von W zu erschließen, und in der Tat wird die Matrix W nur bis auf die Größe ihrer Hauptachsen festgelegt, darf aber im übrigen noch eine ganz willkürliche Orientierung haben. Wir sehen das folgendermaßen ein. Erinnern wir uns an die Tatsache, daß eine Matrix wie ein Tensor zweiter Ordnung in einem unendlich viel dimensionalem Raume gedeutet werden kann, in dem Sinne, daß die Elemente p_i^k der Matrix als die gemischten Komponenten dieses Tensors zu betrachten sind [1]). Der Produktbildung aus zwei Matrizen entspricht die Multiplikation und nachherige Verjüngung der zugeordneten Tensoren, was wieder zu einem Tensor zweiter Ordnung führt. Der Diagonalsumme entspricht die „Spur“ des zugeordneten Tensors — also die Verjüngung, angewandt auf den Tensor selbst — und liefert damit einen Skalar, der gegenüber beliebigen linearen Transformationen der Koordinaten invariant bleibt. Da im Wirkungsprinzip gerade eine solche Diagonalsummenbildung auftritt, dürfen wir offenbar eine beliebige Koordinatentransformation vornehmen, ohne an der zu variierenden Funktion etwas zu ändern [2]). Soll nun U gleich der Einheitsmatrix sein, so bleibt auch sie gegenüber beliebigen Koordinatentransformationen invariant. Haben wir also durch irgend ein p, q unserem Wirkungsprinzip Genüge getan, so bleibt das Extremum samt

---

[1]) Siehe die Ausführungen des Verfassers S. 826 in der ZS. f. Phys. **35**, 812, 1926.

[2]) Von dieser Tatsache können wir Gebrauch machen, um die gegebene Matrix U immer in die Diagonalform zu bringen, falls sie in irgend einer nichtdiagonalen Form vorliegen würde. Wir führen dann vorerst ein neues Koordinatensystem ein, so, daß U auf seine Hauptachsen transformiert wird. Wir erkennen hieraus, daß es keine Einschränkung der Allgemeinheit bedeutet, wenn wir die gegebene Matrix U a priori als Diagonalmatrix voraussetzen.

der Nebenbedingung auch dann bewahrt, wenn wir mit p und q beliebige lineare Transformationen vornehmen, die einer Koordinatentransformation entsprechen. War W ursprünglich eine Diagonalmatrix, so bekommt sie jetzt eine beliebige Orientierung.

Eine so weitgehende Freiheit in der Lösung unseres Problems entspricht offenbar nicht den wirklichen Verhältnissen. Wir stoßen hier wieder auf dieselbe Schwierigkeit, die wir auch bei der feldmäßigen Formulierung der Theorie infolge der singulären Stellung des Einheitkernes empfunden haben[1]). Damit wir die unendlichen Matrizen als Grenzfälle von endlichen auffassen können, wie es in der Theorie der Integralgleichungen geschieht, muß die Diagonalsumme der Matrix U zu Null werden, während sie bei der „scharfen" Form der Quantenbedingung ins Unendliche wächst. Wir müssen also an allen Diagonalgliedern kleine Abweichungen vornehmen, die noch bis zu beliebig vielen Gliedern beliebig klein bleiben können, schließlich aber zu starken Abweichungen führen müssen. Es ist so ähnlich, als wenn wir ein beliebiges Stück einer Geraden durch einen Kreisbogen entsprechend kleiner Krümmung beliebig gut approximieren, obwohl im weiteren Verlauf der Geraden die Abweichungen natürlich immer merklicher werden. Auch in die Born-Jordansche Quantenbedingung scheint es prinzipiell nötig zu sein, eine gewisse „Krümmung" einzuführen, sowohl mit Rücksicht auf die feldmäßige Formulierung der Theorie, um die singulären Eigenschaften des Einheitskernes zu umgehen, wie auch in Hinblick auf die hier entwickelte Auffassung der Quantenbedingung als Nebenbedingung bei der Variation, um die weitgehende Unbestimmtheit, die sonst in der Lösung übrigbleiben würde, zu eliminieren. Von beiden Seiten her werden wir also dazu gedrängt, die in der Born-Jordanschen Quantenbedingung auftretende Einheitsmatrix als eine Entartung aufzufassen, und an ihre Stelle eine Matrix zu setzen, die lauter wohldefinierte Hauptachsenrichtungen und demgemäß lauter voneinander verschiedene Hauptachsen besitzt[2]).

Wir wollen also von nun an die Quantenmatrix als eine gegebene nichtentartete Diagonalmatrix voraussetzen und können dann aus der Energiegleichung (11) sofort die Diagonaleigenschaft der Energiematrix erschließen. Wir haben damit den Anschluß an die Born-Jordansche Theorie, soweit nur ein einziger Freiheitsgrad in Frage kommt, erreicht.

---

[1]) Siehe in der zitierten Arbeit des Verfassers S. 819 und 828.

[2]) Ein Beispiel für eine solche Matrix, welche die Einheitsmatrix praktisch beliebig gut ersetzen kann, hat Verfasser in seiner zitierten Arbeit gegeben, siehe S. 829.

Eine interessante Problemstellung ergibt sich, wenn wir zu Systemen mit mehreren Freiheitsgraden übergehen. A priori wäre man geneigt, für jeden einzelnen Freiheitsgrad eine Quantenbedingung vorzuschreiben. Dann hätten wir also die Matrizen

$$\boldsymbol{p}_k \boldsymbol{q}_k - \boldsymbol{q}_k \boldsymbol{p}_k = \text{gegeben} \tag{12}$$

zu betrachten. Bei Born-Heisenberg-Jordan „Zur Quantenmechanik II“ [1]), Kap. 2, Gleichung (3), S. 573, wird sogar ein viel weitergehendes System von Bedingungsgleichungen vorgeschrieben.

Wir hätten also jetzt so viel Nebenbedingungen, wie Freiheitsgrade da sind. Nach der Methode von Lagrange müßten wir jede einzelne Nebenbedingung mit ihrem eigenen Multiplikator versehen, und so würde jeder Freiheitsgrad ihre eigene Energiematrix $\boldsymbol{W}_k$ erhalten. Es wäre dann im allgemeinen nicht einmal mehr möglich, diese $\boldsymbol{W}_k$ als Diagonalmatrizen vorauszusetzen. Die allgemeinen Bewegungsgleichungen (2), Kap. 2, nach Born-Heisenberg-Jordan [2]), verlangen aber eine bestimmte Energiematrix $\boldsymbol{W}$. Daraus folgt, daß wir auch bei mehreren Freiheitsgraden nur eine einzige Quantenbedingung voraussetzen dürfen. Wir haben unsere Quantenmatrix folgendermaßen zu verallgemeinern:

$$\boldsymbol{U} = \sum_k (\boldsymbol{p}_k \boldsymbol{q}_k - \boldsymbol{q}_k \boldsymbol{p}_k) \tag{13}$$

und haben als Quantenbedingung wieder die Voraussetzung:

$$\boldsymbol{U} = \text{gegeben} = \text{Diagonalmatrix}. \tag{14}$$

Dann folgen jetzt einerseits die richtigen Bewegungsgleichungen, andererseits infolge der auch jetzt gültigen Energierelation (11) die Diagonaleigenschaft von $\boldsymbol{W}$. Im Gegensatz dazu würde bei Einführung von mehreren Quantenbedingungen die Einheitlichkeit der Energiematrix verlorengehen und die allgemeine Gültigkeit des Energiesatzes in Frage gestellt werden.

Wenn wir die unendlichen Matrizen durch endliche Matrizen n-ter Ordnung approximieren dürfen, wie wir das voraussetzen wollen, so erkennen wir, daß wir normalerweise ebensoviel Unbekannte zu bestimmen haben, wie Gleichungen zur Verfügung stehen [3]). Denn zu bestimmen

---

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

[2]) l. c. S. 573.

[3]) Die Freiheit in den Phasenkonstanten der q_{ik} findet darin ihren Grund, daß die p_{ik} und q_{ik} komplexe Werte annehmen dürfen, oder, wie wir auch sagen können, daß zu jedem Eigenwert zwei Eigenfunktionen gehören: eine Sinus- und eine Kosinusfunktion.

sind die $2n^2$ Elemente der f Matrizen p_k und q_k (f = Anzahl der Freiheitsgrade) und die n Energieniveaus. Zu befriedigen sind demgegenüber die $2n^2$ mal f Bewegungsgleichungen und die n der Quantenbedingung korrespondierenden Gleichungen. Von den letzteren sind allerdings nur $n - 1$ voneinander unabhängig, weil die Bedingung

$$D(pq - qp) = 0$$

immer automatisch erfüllt ist. Andererseits kommen aber in den Bewegungsgleichungen immer nur die Differenzen $W_i - W_k$ vor, wodurch eigentlich nur $n - 1$ W_i-Werte zur Verfügung stehen, während das „Nullniveau" unbestimmt bleibt. Wir sehen also, daß bei endlichen approximierenden Systemen die Voraussetzung der einen Quantenbedingung (14) gerade genügt, um dem Problem die mathematisch plausible Bestimmtheit zu geben.

Wenn bei Born-Heisenberg-Jordan trotz der überzähligen Quantenbedingungen keine Überbestimmung des Problems auftritt, so liegt das daran, daß sie gerade jene Entartung des Einheitskernes ausnutzen, die wir für die Quantenmatrix schon bei unseren Betrachtungen über die Systeme mit einem Freiheitsgrad ausgeschlossen haben, um eine Unterbestimmung der Lösung zu vermeiden. In der Tat ist die kanonische Transformation, die sie in der Störungstheorie anwenden, nichts anderes, wie eine Transformation des Koordinatensystems (in der Deutung der Matrizen als Tensoren), und eine solche kommt für uns nicht mehr in Frage, sobald einmal die Quantenmatrix, von der wir ja voraussetzten, daß sie nicht entartet sein soll, auf ihre Hauptachsen transformiert ist.

Der charakteristische Unterschied zwischen den beiden Auffassungen tritt schon bei der Behandlung eines gekoppelten Systems untereinander unabhängiger harmonischer Oszillatoren (mit verschiedenen Eigenfrequenzen) deutlich zutage. Wir müssen unsere Quantenbedingung in der Form

$$U = \sum_k (p_k q_k - q_k p_k) = \frac{h}{2\pi i} 1 \qquad (15)$$

präzisieren, wobei wir aber im Sinne des vorher Gesagten die rechte Seite nur approximativ gelten lassen wollen, unter Ausschaltung der Entartung. Bei Born-Heisenberg-Jordan werden die Schwingungen der einzelnen Oszillatoren einfach superponiert. Nach der hier entwickelten Auffassung kann nur irgend einer von den Oszillatoren auf einmal schwingen, während alle anderen ruhen, oder es können beliebige Teilschwingungen eines Oszillators durch Teilschwingungen eines anderen (oder von mehreren anderen) ersetzt werden. Es treten dabei alle Energie-



niveaus auf, die auch bei der anderen Betrachtung vorkommen, aber nicht alle gleichzeitig, sondern als Superposition von verschiedenen Lösungsmöglichkeiten. Ein solches System dürfte für eine statistische Zusammenfassung aller seiner Phasen wahrscheinlich noch dieselbe Rolle spielen, wie das durch gleichzeitige Superposition entstandene System. Wenn hier im Endergebnis der Unterschied noch latent bleibt, so ist jedoch zu erwarten, daß bei jeder Abweichung von dem reinen Superpositionsprinzip — wenn also die Hamiltonsche Funktion nicht mehr in eine Summe voneinander unabhängiger Funktionen $H_k(p_k, q_k)$ zerfällt, sondern gegenseitige Störungen auftreten — die beiden Auffassungen zu verschiedenen Resultaten führen müssen und an der Erfahrung geprüft werden können.

Wir wollen zum Schluß noch bemerken, daß auch in der vom Verfasser erstrebten feldmäßigen Formulierung der Theorie die Energiefunktion $W(s, \sigma)$ und die „Quantenfunktion" $U(s, \sigma) = (pq - qp)(s, \sigma)$ nach dem Obigen ihre Rollen vertauschen müssen. Nicht die Energiefunktion haben wir als den gegebenen konstituierenden Kern aufzufassen, sondern die Quantenfunktion, und sie hat uns dasjenige System von Eigenfunktionen zu liefern, nach denen die anderen Funktionen entwickelt werden sollen. Als fundamentaler Kern $K(s, \sigma)$ hat nicht die Energiefunktion $W(s, \sigma)$ zu gelten, wie wir das in unserer ersten Untersuchung angenommmen haben, sondern die Quantenfunktion $U(s, \sigma)$. Die Theorie gewinnt dadurch offenbar sehr an innerer Geschlossenheit. In der Tat kommt ja der Quantenbedingung gerade die Rolle zu, eine gewisse Funktion, die „Quantenfunktion", in extenso festzulegen und dadurch einen aufbauenden Kern zu liefern, der a priori gegeben ist, während die Energiefunktion je nach Wahl der zugrunde gelegten Hamiltonschen Funktion erst a posteriori herauskommt.

Nur dürfen wir eben auch hier die Born-Jordansche Formulierung der Quantenbedingung nicht unmittelbar ins feldmäßige übertragen, ohne einen entsprechenden Grenzübergang zu vollziehen. Denn der „Einheitskern" als solcher ist infolge seiner entarteten Eigenschaften praktisch nicht zu verwerten. Es fällt aber nicht schwer, die hier auftretende Singularität im Sinne einer beliebig weitgehenden Approximation durch reguläre Funktionen auch dann zu beheben, wenn die Singularität im Grenzfall tatsächlich notwendigerweise auftreten müßte. Wir möchten hier ein Beispiel aus der Feldtheorie der partiellen Differentialgleichungen anführen, das geeignet sein dürfte, die hier vorliegenden Verhältnisse dem physikalischen Verständnis deutlicher vor Augen zu führen. Wenn

es sich um die Lösung einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung handelt, z. B. um die Lösung der gewöhnlichen Potentialgleichung

$$\Delta \varphi = - 4 \pi \varrho,$$

so suchen wir eine „Greensche Funktion" als lösenden Kern, mit dessen Hilfe die Lösung in Form eines Feldintegrals zu gewinnen ist. Die „Ladung" ϱ (s, σ) dieser Funktion ist nun eine diskontinuierliche Funktion genau von dem Charakter des Einheitskernes. Sie verschwindet nämlich überall mit Ausnahme des Punktes $s = \sigma$, wo sie unendlich wird von einer bestimmten Ordnung. In der Tat ist ja die Greensche Funktion eine Lösung der homogenen Gleichung

$$\Delta \varphi = 0$$

(also $\varrho = 0$), und zwar eine überall reguläre Lösung, nur mit Ausnahme des einen Punktes $s = \sigma$, wo eine Singularität von der Art eines einfachen Poles auftritt. Diese Singularität des Greenschen Kernes können wir aber praktisch entfernen, indem wir die „Punktladung" auf einen beliebig kleinen, wenn nur endlichen Bereich verteilen und dadurch an Stelle des Greenschen Kernes einen überall regulär bleibenden Kern setzen, der im Limes in den Greenschen Kern übergeht und ihn praktisch ersetzen kann. Ebenso dürfen wir auch die in der Quantenbedingung zum Ausdruck kommende „Punktladung" durch eine Ladungsverteilung von endlicher Ausdehnung und dementsprechend überall endlich bleibender Dichte ersetzen und das bedeutet, daß wir den Einheitskern durch einen approximierenden Kern ersetzen, der überall regulär bleibt und zu dem ein unendliches System von Eigenfunktionen mit lauter verschiedenen Eigenwerten zu konstruieren ist. In diesem Sinne wollen wir unsere Auffassung motivieren, die Quantenfunktion U (s, σ) als einen nichtentarteten Kern zu betrachten und vorauszusetzen, daß durch sie ein eindeutig bestimmtes unendliches System von orthogonalen Eigenfunktionen mitgebracht wird, mit lauter verschiedenen Eigenwerten. Ein Unterschied gegenüber dem angeführten Beispiel besteht nur in dem Punkte, daß wir bei der Quantenfunktion immer auch auf das Erfülltsein der Gleichung

$$\int U(s, s)\, ds = 0$$

achten müssen.

Frankfurt a. M., Februar 1926.



Über die kritischen Spannungen von Emanation.

Von **F. Struwe** in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1926.)

Es wird gezeigt, daß von den von Turner berechneten Ionisierungsspannungen für Em der Wert 27,5 Volt viel zu hoch, aber auch 4,66 Volt nicht sehr wahrscheinlich ist. Es besteht eine lineare Abhängigkeit der kritischen Spannungen des Ar, Kr und Xe von der Periodennummer sowie von der Ordnungszahl, die eine Extrapolation folgender Werte für Em ermöglicht: 1. Anregungsspannung: 6,7 bzw. 5,5 Volt, 2. Anregungsspannung: 8,4 bzw. 7,2 Volt, Ionisierungsspannung: 9,5 bzw. 8,0 Volt. Alle vorliegenden Werte für die Ionisierungsspannungen werden an dem Moseleyschen Gesetz für die P_{III}-Niveaus geprüft.

Über die Anregungsspannungen von Em liegen bisher keine Angaben vor, von der Ionisierungsspannung nur eine Berechnung von Turner [1]). Dieser fand eine lineare Abhängigkeit des Quantendefekts von der Ordnungszahl innerhalb ein und derselben Gruppe des periodischen Systems [2]) und ermittelte so durch Extrapolation in der Edelgasgruppe die Ionisierungsspannung $V_J = 27,5$ Volt. Hierbei nimmt er für die äußerste Elektronenschale der Em die Hauptquantenzahl 10 an. Für den Fall, daß diese 11 betragen sollte, berechnet er $V_J = 4,66$ Volt.

Zunächst seien diese Werte unter Benutzung der neuesten Messungen der Ionisierungsspannungen für Ar, Kr und Xe von Hertz und Kloppers [3]) (siehe Tabelle 1) umgerechnet — Turner hatte die Messungen von Déjardin [4]) zugrunde gelegt —; es ergibt sich dann: $V_J =$ etwa 31,0 Volt bzw. $V_J = 4,9$ Volt.

Wenn schon die für die Außenschalen benutzten Hauptquantenzahlen 10 oder 11 (statt 6) für Em, 7 (statt 5) für Xe, 5 (statt 4) für Kr mit den üblichen Anschauungen nicht im Einklang sind, so wollen uns die Ergebnisse von Turner besonders deshalb nicht sehr glaublich erscheinen, weil seine Funktion für He nicht gilt und, da er nur für He, Ne und Ar die üblichen Bohrschen Quantenzahlen benutzt, schließlich die im Falle der Edelgase gefundene Linearität nur auf den zwei Werten für Ne und Ar basiert.

Ferner zeigen die experimentell ermittelten Ionisierungs- und Anregungsspannungen (V_J bzw. V_A) der Edelgase He bis Xe (Tabelle 1) eine ständige Abnahme mit steigender Ordnungszahl, was auch durchaus

[1]) Turner, Phil. Mag. (6) 48, 1010, 1924.
[2]) Derselbe, ebenda 48, 384, 1924.
[3]) Hertz und Kloppers, ZS. f. Phys. 31, 463, 1925.
[4]) Déjardin, C. R. 178, 1069, 1924.



plausibel ist; denn die Arbeit der Hebung oder völligen Loslösung eines Elektrons aus der äußersten Schale muß sich bei gleicher Ladung des übrigbleibenden Atomrumpfes mit zunehmendem Radius dieser Schale verringern. Für Em müssen also die kritischen Spannungen unbedingt kleiner sein als die entsprechenden für Xe, so daß der Turnersche Hauptwert $V_J = 27{,}5$ (korr.: 31,0) Volt, der selbst $V_J = 24{,}5$ Volt für He übertrifft, unmöglich zutreffen kann.

Jenen Werten mag daher eine andere Berechnung der Ionisierungsspannung und zugleich der ersten und zweiten Anregungsspannung von Em gegenübergestellt werden.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der kritischen Spannungen der Edelgase (aus Tabelle 1) von der Periodennummer. Wie man sieht, sind die Kurven von gleichem Habitus wie die entsprechenden Kurven für viele andere Eigenschaften (Schmelzpunkte usw.) von Elementen oder analogen Verbindungen einer und derselben Gruppe des periodischen Systems: die beiden ersten Perioden weichen stärker von den übrigen ab; von der dritten Periode an wird die Funktion nahezu linear. Die Abweichung von der Linearität ist aber in vorliegendem Falle ganz außerordentlich gering — für die erste Anregungsspannung (Kurve A) ± 0, für die zweite (Kurve B) $\pm 0{,}025$, für die Ionisierungsspannung (Kurve D) $\pm 0{,}075$ Volt —, so daß es wohl erlaubt sein dürfte, die entsprechenden Werte für Em zu extrapolieren. Tabelle 2 zeigt unter I die gemessenen, unter II die für genau linearen Kurvenverlauf sich ergebenden Spannungswerte in Volt, unter III die Differenzen I — II. Dann folgen für Em die Werte der untersten Zeile.

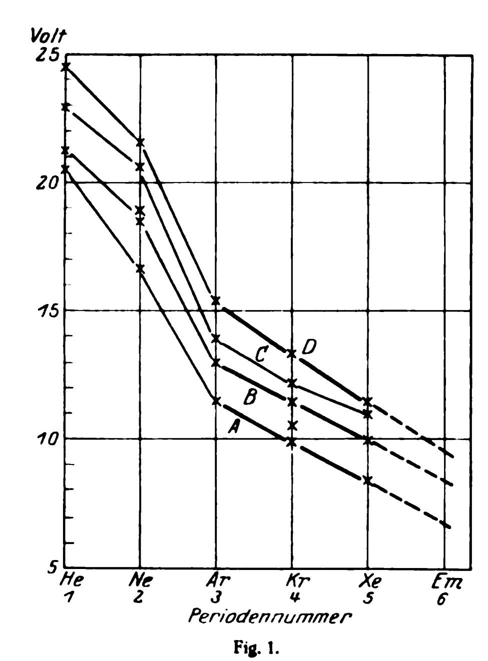


Fig. 1.

Für Kr liegt ein Spannungswert mehr vor als für Ar und Xe, so daß bei der Zuordnung irgend ein Kr-Wert unberücksichtigt bleiben

Tabelle 1.

	He Volt	Ne Volt	Ar Volt	Kr Volt	Xe Volt
V_A	20,55 [1][2]	16,65 [4]	11,5 [1]	9,9 [1]	8,3 [1]
	21,2 [2]	18,45 [4], 18,6 [3]	13,0 [1]	10,5 [1]	9,9 [1]
	22,9 [2]	18,9 [3]	13,9 [1]	11,5 [1]	11,0 [1]
	—	20,6 [3]	—	12,1 [1]	—
V_J . .	24,5 [1]	21,6 [3]	15,4 [1]	13,3 [1]	11,5 [1]

mußte. Hierfür kam nur der Wert 10,5 Volt in Frage, da außer den drei vorgenannten Werten, die sich in der angegebenen Weise zuordnen lassen (Fig. 1, Kurve, *A*, *B*, *D*), nur noch der Wert 12,1 Volt übrigbleibt, der zusammen mit den dritten Anregungsspannungen von Ar und Xe immer noch einen annähernd linearen Verlauf ergibt (Kurve *C*).

Tabelle 2.

Element	1. Anregungsspannung I	II		III	2. Anregungsspannung I	II		III	Ionisierungsspannung I	II		III
Ar	11,5	11,5	} 1,6	± 0	13,0	13,025	} 1,55	— 0,025	15,4	15,325	} 1,95	+ 0,075
Kr	9,9	9,9	} 1,6	± 0	11,5	11,475	} 1,55	+ 0,025	13,3	13,375	} 1,95	— 0,075
Xe	8,3	8,3	} 1,6	± 0	9,9	9,925	} 1,55	— 0,025	11,5	11,425	} 1,95	+ 0,075
Em	—	6,7		—	—	8,375		—	—	9,475		—

Betrachtet man die Abhängigkeit der kritischen Spannungen von der Odnungszahl statt von der Periodennummer, so bleibt die genaue Linearität zwischen Ar und Xe bestehen, da beide Perioden je 18 Ordnungszahlen umfassen. Da der Abstand Xe bis Em 32 Ordnungszahlen beträgt, erhält man durch Extrapolation für Em etwas kleinere Werte als oben:

1. Anregung: 5,5 Volt, 2. Anregung: 7,2 Volt, Ionisierung: 8,0 Volt.

Die hier ermittelten kritischen Spannungen, ebenso die kleinere Turnersche Ionisierungsspannung von Em erfüllen obige Forderung, kleiner zu sein als die entsprechenden Werte für Xe. Man könnte die Ionisierungsspannungen an dem Moseleyschen Gesetz für die P_{III}-Niveaus der Elemente höherer Ordnungszahlen als 86 (Em) prüfen. Leider sind diese Niveauwerte nur für U und Th bestimmt und ihre Beträge noch

---

[1]) Hertz und Kloppers, ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925.

[2]) Franck und Knipping, ebenda **1**, 320, 1920; Phys. ZS. **22**. 447, 1921; korrigiert nach Franck, ZS. f. Phys. **11**, 155, 1922.

[3]) Hertz und Scharp de Visser, ebenda **31**, 470, 1925; Physica **5**, 41, 1925.

[4]) Hertz, Versl. Amsterdam **31**, 249, 506, 1922; ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.

so unsicher, daß eine klare Entscheidung zwischen den verschiedenen Ionisierungsspannungen nicht möglich ist. Immerhin ersieht man aus Fig. 2, daß der dem Turnerschen Hauptwert 27,5 (korr.: 31,0) Volt entsprechende $\sqrt{\nu/R}$-Wert allen vorliegenden P_{III}-Werten widerspricht. Die Kurven stellen die $\sqrt{\nu/R}$-Werte der P_{III}-Niveaus dar: Kurve I nach Coster[1]) U: $\sqrt{1,8}$, Th: $\sqrt{1,6}$; Kurve II nach Hjalmar[2]) aus den N-Serien U: $\sqrt{2,4}$, Th: $\sqrt{1,6}$; Kurve III nach Hjalmar[3]) aus den M-Serien U: $\sqrt{2,1}$, Th: $\sqrt{2,1}$. Auch Kurve III widerspricht natürlich dem Wert 27,5 (31,0) Volt, wenn sie überhaupt zu Recht besteht. Denn eine Konstanz der P_{III}-Niveaus würde (wie bei den seltenen Erden die der O-Niveaus) ihre Ursache darin haben, daß mit steigender Ordnungszahl eine tiefer liegende Elektronenschale aufgefüllt wird. Alsdann müßte Kurve III von Th an bis Em unbedingt fallen, wie das in der Figur angedeutet ist.

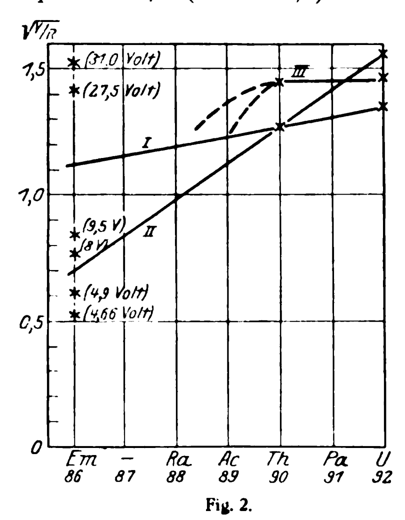


Fig. 2.

Für die hier ermittelten Ionisierungsspannungen 8 bis 9,5 Volt, und für den kleineren Turnerschen Wert 4,66 (korr.: 4,9) Volt läßt sich nach der Figur nur feststellen, daß sie zu den vorliegenden P_{III}-Niveauwerten beide nicht im Widerspruch stehen. Doch spricht gegen den Turnerschen Wert die oben erwähnte Wahl der Quantenzahlen und die damit verbundene Unsicherheit der Gültigkeit der Turnerschen linearen Funktion überhaupt.

Berlin, 23. Februar 1926.

[1]) Coster, Naturwiss. **11**, 569, 1923.
[2]) Hjalmar, ZS. f. Phys. **15**, 93, 1923.
[3]) Hjalmar, l. c. S. 91.

Über die Zuordnung von Bandenspektren zu chemischen Stoffen auf Grund von Flammenversuchen.

Von **R. Eisenschitz** und **A. Reis**[1]) in Karlsruhe.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1926.)

Aus dem Einfluß des Sauerstoffgehaltes und der Salzdampfkonzentration auf die Emission von Bandenspektren in gefärbten Flammen ergibt sich mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit: 1. Das Flammenspektrum des Kupfers besteht aus zwei Spektren, von denen das eine einem Oxyd, das andere einem O-freien Träger zuzuordnen ist. Die roten und grünen Calciumbanden sind einem O-freien Träger, die Eisenbanden einem Oxyd zuzuordnen. Der Träger der Ca-Banden enthält ein Atom Ca im Molekül; die Träger der beiden Kupferspektren enthalten je ein Atom Cu im Molekül. 2. Für die Dämpfe des CaO und CuO liegt der Sauerstoffdruck, der bei 1800° C der hälftigen Dissoziation entspricht, zwischen 10^{-4} und 10^{-1} Atm.

1. Zusammenhang zwischen spektraler Intensität und O_2-Druck in Flammen. Über die Abhängigkeit der Strahlungsintensität gefärbter Flammen von deren Gehalt an freiem Sauerstoff bei konstant gehaltener Temperatur- und Bruttokonzentration an zugesetztem Metall liegen bisher keine zuverlässigen Beobachtungen vor[2]). In der vorliegenden Arbeit gelang es, die Existenz und Größenordnung einer solchen Abhängigkeit bei den Flammenspektren des Cu, Ca und Fe festzustellen. Der Einfluß des freien Sauerstoffs kann entweder dadurch erklärt werden, daß sich der Erregungsmechanismus der Flammen mit ihrem O_2-Gehalt ändert oder dadurch, daß bei unverändertem Erregungsvorgang die Konzentration der emittierenden Molekülgattung des „Trägers" in der Flamme beeinflußt wird. Die zweite Annahme ist der rechnerischen Behandlung zugänglich. Für Bandenspektren — in denen im allgemeinen nur sehr geringe Absorption stattfindet — führt sie zu der Folgerung, daß in Flammen gleicher Temperatur die Intensität eines Spektrums proportional der Konzentration seines Trägers ist. Die stark absorbierenden Linien der Serienspektren hingegen ändern bekanntlich ihre Intensität weniger stark mit der Konzentration des Trägers. Die Konzentration des Trägers ist — falls sich Gleichgewicht eingestellt hat — mit dem O_2-Gehalt der Flamme durch das Massenwirkungsgesetz verknüpft.

---

[1]) Auszug aus der Dissertation von R. Eisenschitz: Über die materiellen Träger der Spektren gefärbter Flammen. Universität München, 1924.

[2]) Am nächsten ist dieser Arbeitsweise Gouy gekommen, Ann. chim. phys. (5) **18**, 84—90, 1879. — Er hat jedoch nicht versucht, die Flammentemperatur konstant zu halten.



Im Zwischengase gemischter und gespaltener Flammen, in welchem keine heftigen chemischen Reaktionen stattfinden, ist eine starke Abhängigkeit des Emissionsmechanismus vom O_2-Gehalt unwahrscheinlich; für die Linien der Alkalien ist sogar die rein thermische Natur der Emission nachgewiesen[1]).

Wenn demgemäß die Intensität der Flammenspektren näherungsweise proportional der Konzentration des Trägers geht, so kann man aus der beobachteten Abhängigkeit der Intensität vom O_2-Gehalt der Flamme auf die Zusammensetzung des Trägers schließen: Spektren, deren Intensität durch Sauerstoff intensiv verstärkt wird, sind Oxyden zuzuordnen, Spektren, die durch Sauerstoff unterdrückt werden, O-freien Trägern. Bei diesen ist in einigen Fällen die Zuordnung zu Metallhydriden wahrscheinlich; im folgenden sollen sie, ohne der endgültigen Zuordnung vorzugreifen, zum Unterschied von den Oxydspektren kurz als „Metall"-Spektren bezeichnet werden. Allgemein sind als Träger auch solche Moleküle in Betracht zu ziehen, die neben ihren Dissoziationsprodukten nur in sehr kleiner Menge vorkommen und auf anderen Wegen bisher nicht nachgewiesen wurden, z. B. zweiatomige Metallmoleküle oder Metallhydride. Die Sicherheit einer Zuordnung ist um so größer, je schärfer sich die vorausgesetze Unabhängigkeit der Erregung vom O_2-Gehalt der Flamme nachweisen läßt. In Flammen der hier verwendeten Art ist völlige Unabhängigkeit der Erregung vom O_2-Gehalt nicht zu erwarten[2]), auch die Versuchsfehler, deren Herabsetzung Schwierigkeiten begegnet, bringen eine erhebliche Unsicherheit mit sich. Infolgedessen wurde darauf verzichtet, die Entscheidung zwischen Metallspektren und Metallhydridspektren durchzuführen und alles Gewicht darauf gelegt, die Entscheidung zwischen Spektren der Metalloxyddämpfe und der O-freien Moleküle sicherzustellen.

2. Experimentelle Methoden. Auf einem rechteckigen gekühlten Viellochbrenner wurden sorgfältig hergestellte Gemische von käuflichem Methan oder Kohlenoxyd, Luft und Sauerstoff bzw. Stickstoff zur Verbrennung gebracht; die Flamme wurde mit einem Glaszylinder gespalten[3]). Das Färben der Flamme erfolgte durch Zerstäubung von Ca- bzw. Cu-Nitratlösungen im elektrischen Funken. Ein in jeder Versuchsreihe

[1]) H. Kohn, Ann. d. Phys. **44**, 749, 1914.

[2]) Unter anderem infolge unvollkommener Gleichgewichtseinstellung in der Flamme, siehe N. Bubnoff, ZS. f. phys. Chem. **88**, 641, 1914.

[3]) Über die Benutzung gemischter und gespaltener Flammen für Probleme der chemischen Spektroskopie, siehe A. Reis, Zur Kenntnis der Flammen, ZS. f. phys. Chem. **88**, 513, 1914.

konstant gehaltener Zweig des Luftstromes führte den Flüssigkeitsnebel vom Zerstäuber zur Flamme, wo er vollständig verdampfte. In Vorversuchen mit photometrischer Beobachtung von Na-Flammen wurde die Konstanz der Flammenfärbung geprüft; bei passender Anordnung der Zerstäubungsvorrichtung zeigte während 20 Minuten Zerstäubungsdauer die Salzkonzentration in der Flamme nur mäßige Schwankungen, die unterhalb 25 Proz. blieben (berechnet aus den erheblich kleineren entsprechenden Helligkeitsschwankungen). Zur Färbung der Flammen mit Eisen wurde dem Frischgas Eisencarbonyldampf beigemengt; hier ist die Konstanz der Fe-Konzentration viel besser gewährleistet als bei Zerstäubung. Die Apparatur wurde sorgfältig halogenfrei gehalten. Bei Kontrollversuchen mit Chlorzusatz wurde eine andere Apparatur und ein anderer Brenner verwendet.

Aus jeder Flamme wurden mittels einer gekühlten Kapillare regelmäßig zwei Gasproben entnommen und in der Buntebürette einer vollständigen Gasanalyse unterworfen. O_2-Gehalte unterhalb 1 Proz. wurden jodometrisch bestimmt[1]). Versuche, bei denen die beiden Gasanalysen abweichende Ergebnisse zeigten, wurden verworfen.

Von jeder Flamme wurde bei horizontaler Durchsicht oberhalb der kleinen Verbrennungskegel eine Schicht des Zwischengases beobachtet, die chemisch, optisch und thermisch durch die ganze Flammendicke praktisch von gleicher Beschaffenheit war. Nur am Flammenrand findet ein Temperaturabfall statt, der bei Beobachtung der schwach absorbierenden Bandenspektren nicht stört. Die Breite der beobachteten Schicht war in allen Flammen einer Versuchsserie nahe die gleiche, ebenso die Gesamtströmungsgeschwindigkeit der Flammengase.

In jedem Versuch wurden zwei Flammen verschiedenen O_2-Gehaltes verglichen, von denen die eine durch jede Versuchsserie nahe konstant gehalten wurde, so daß die ganze Serie in sich vergleichbar ist. Auf absolute Temperaturmessung wurde verzichtet. Dagegen wurde in jedem Versuch ein Temperaturvergleich der beiden untersuchten Flammen durchgeführt, und zwar durch Umkehr der *D*-Linien[2]); hierbei mußte die Mitte der Flamme durch ein Salzkorn angefärbt und die kälteren Flammenränder sorgfältig farblos gehalten werden. Bei der ersten Flamme wurde die Stromstärke eines hinter der Flamme stehenden Nernststiftes auf Verschwinden der *D*-Linien einreguliert (Strahlengang quer zur recht-

---

[1]) Nach Lubberger, Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1898, S. 695.

[2]) H. Kohn, l. c.



eckigen Flamme); die zweite Flamme wurde dann bei unverändert glühendem Nernststift durch passende Beimengung von Stickstoff auf gleiche Temperatur gebracht, indem die Gaszusammensetzung auf das Verschwinden der *D*-Linien einreguliert wurde. Zum Temperaturvergleich wurden auch die aus der Gasanalyse berechneten kalorimetrischen Temperaturen (1700 bis 1900° C) herangezogen; dieselben stimmten bei den verglichenen Flammen meist innerhalb des Messungsfehlers von ± 50° überein; bei Unstimmigkeiten wurde der Temperaturvergleich mittels Linienumkehr als richtig angesehen. Die Temperaturgleichheit der beiden Flammen bezieht sich nur auf die Horizontalebene, welche auf den Spalt des für die Linienumkehr verwendeten Spektroskops durch eine Linse abgebildet wurde.

Genau in derselben Flammenhöhe wurde das Absaugen der Gasproben für die Analyse und die Aufnahme der Spektren vorgenommen. Für die Spektralaufnahmen wurde durch einen zweiten Kondensor die Flamme auf den Spalt eines Fuessschen Glasspektrographen (6,5 × 9 Plattenformat) abgebildet (Strahlengang längs der rechteckigen Flamme). Die Spalthöhe wurde so niedrig gewählt, daß der Intensitätsabfall längs der Spalthöhe gering war. Von den niedrigen Innenkegeln des Viellochbrenners kam niemals Licht in den Spalt. Zur Aufnahme des sichtbaren Spektrums kamen orthochromatische, Perorto Grünsiegelplatten ohne oder mit Rotsensibilation durch Pinachrom und Hauff Ultra-Rapidplatten zur Verwendung.

Von jeder Flamme wurden Aufnahmen meist mit zwei oder drei Expositionszeiten gemacht und zur Kontrolle wiederholt. Außerdem wurden in jedem Versuch nach den Aufnahmen der zweiten Flamme die Aufnahmen der ersten wiederholt; Versuche, bei denen die Wiederholungen einer Aufnahme Unterschiede von unzulässigem Betrage zeigten, wurden verworfen. Durch Abschätzung der Schwärzungen von Aufnahmen verschiedener Flammen auf einer Platte gelangt man zum Intensitätsverhältnis ihrer Strahlung; bei gleicher Strahlungsintensität ist die Schwärzung der Belichtungsdauer nahe proportional. Zum Zwecke eines genauen Vergleiches wurden die Expositionszeiten so gewählt, daß an einer geeigneten Stelle des Spektrums die Aufnahme der beiden Flammen nahezu die gleiche Schwärzung hatte. Daß die Abhängigkeit der Intensität von der Zusammensetzung der Flamme für alle Teile eines Bandenspektrums die gleiche ist, wurde wiederholt geprüft und bestätigt. Die Unsicherheit dieser Schätzung war merklich geringer als der durch zufällige Schwankungen der Flammenzusammensetzung und Färbung verursachte

Unterschied bei Wiederholung einer Aufnahme. Die aus der meist größeren Anzahl Aufnahmen eines Versuches ermittelten Intensitätsverhältnisse wiesen in den genaueren Versuchsreihen eine Streuung von etwa 25 Proz. um den Mittelwert auf. Bei Wiederholung von Versuchen ergab sich, daß der Einfluß der zufälligen Schwankungen der Intensität bereits durch Mittelwertbildung aus den Einzelaufnahmen eines Versuches weitgehend ausgeschaltet wird.

Zur übersichtlichen graphischen Darstellung des Ergebnisses einer Versuchsserie sind im folgenden die O_2-Drucke als Abszissen, die spektralen Intensitäten als Ordinaten in Diagramme in logarithmischen Maßstäben eingezeichnet. Dabei wurde die Intensität derjenigen Flamme, die in nahezu allen Versuchen einer Serie wiederholt wurde, willkürlich gleich Eins gesetzt und im Diagramm durch einen kleinen Kreis gekennzeichnet; die aus den einzelnen Messungen gemittelte Kurve muß natürlich genau durch diesen Punkt hindurchgelegt werden.

3. Beschreibung der Beobachtungen. Vorversuche. Aus mehreren Gründen war es erwünscht, bei nicht zu hohen Temperaturen zu arbeiten. Infolgedessen wurde zunächst geprüft, welche Bandenspektren bei der Temperatur der Bunsenflamme die beiden Bedingungen erfüllen: 1. eine bequem beobachtbare Intensität der Emission im Zwischengase und 2. eine starke Änderung der Intensität mit Änderung des O_2-Gehaltes bei konstant gehaltener Flammentemperatur. Die deutlichsten Effekte zeigten sich bei Cu, Ca und Fe, daher wurden diese Metalle gewählt.

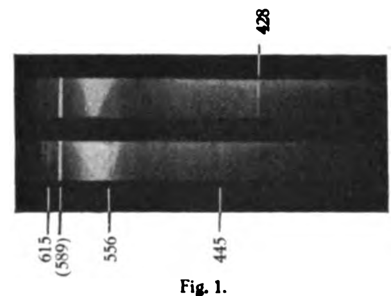
Das Spektrum der Cu-Flammen (Fig. 1 und 2). In unseren Versuchen konnte zum ersten Male scharf nachgewiesen werden, daß das bekannte Flammenspektrum des Kupfers (das auch in elektrischen Entladungen beobachtet wurde) durch Überlagerung zweier Spektren entsteht, von denen das eine in stark oxydierenden Flammen, das andere in stark reduzierenden Flammen bei mäßigen Expositionszeiten ohne Begleitung des anderen auftritt, also aus einem Oxydspektrum und einem „Metall"-Spektrum zusammengesetzt ist. Durch besondere Versuche wurde bewiesen, daß die Aufnahmen frei vom Spektrum des Chlorkupfers waren.

Die Zuordnung der grünen Flammenfärbung des Kupfers zum Chlorkupfer ist ein verbreiteter Irrtum, der von der Beobachtung herrührt, daß nur Cl-haltige Flammen durch hineingehaltenes Kupfermetall grün gefärbt werden. Diese Erscheinung beruht darauf, daß nur bei Gegenwart von Chlor ausreichende Kupfermengen in die Flamme gelangen. Flammen, in denen unzersetztes Chlorkupfer zum Leuchten kommt (bei genügendem Cl-Gehalt), erscheinen dem Auge violett.

Das Oxydspektrum besteht aus verwaschenen Banden im Violett bis Grün, die einem kontinuierlichen Grunde überlagert sind, und aus einigen roten Banden; seine Intensität für das Auge ist im Grün weitaus am stärksten. Es ist das Oxydspektrum, das die bekannte Färbung Cu-haltiger Flammen bewirkt.

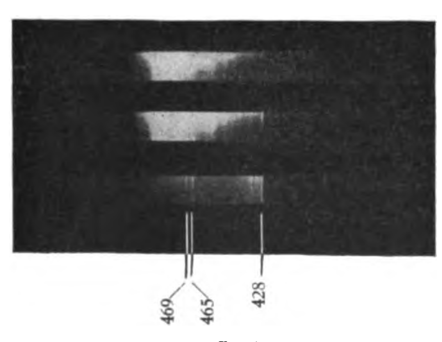
Das „Metall"-Spektrum besteht aus scharfen, deutlich aufgelösten Banden im Blau und Violett. Die „Metall"-Banden sind in zahlreichen

Flammenspektrum des Kupfers.



1. Bei 0,04 Proz. O_2.
2. „ 3 „ O_2.
Panchromatische Platte.
Je 10 Min. Expos.

Fig. 1.



1. Bei 10 Proz. O_2.
2. „ 1 „ O_2.
3. „ 0,01 „ O_2.
Blauempfindliche Platte.
Je 5 Min. Expos.

Fig. 2.

Untersuchungen[1]) als zusammengehöriges Bandensystem erkannt worden; sie wurden im Kohleofen[2]) in Luft- und in H_2-Atmosphäre beobachtet. Die zahlreichen Versuche, auf Grund chemischer Überlegungen eine bestimmte Zuordnung wahrscheinlich zu machen, haben zu widersprechenden Ergebnissen geführt. Heurlinger hat aus der Bandenstruktur das Trägheitsmoment des Trägers errechnet; wegen seiner Kleinheit hat die

[1]) W. Lanzrath, Diss. Bonn 1904; T. Heurlinger, Diss. Lund 1918; E. Bengtsson, ZS. f. Phys. **20**, 229, 1923; R. Frerichs, ebenda **20**, 170, 1923, daselbst Besprechung der älteren Literatur; R. Mecke, ebenda **28**, 261, 1924.

[2]) A. S. King, Ann. d. Phys. **16**, 360, 1905; Astrophys. Journ. **27**, 361, 1908.

Zuordnung zu CuH einige Wahrscheinlichkeit. Dagegen liegen vom verwaschenen Oxydspektrum bisher nur Messungen von Kanten vor[1]).

Die Identifizierung der Kanten des „Metall“-Spektrums gelingt ohne Schwierigkeit. Vom Oxydspektrum konnte durch rohe Wellenlängenmessung die Identität der deutlichsten Kanten mit den in der Literatur angegebenen nachgewiesen werden.

„Metall“-Spektrum:
400,54 schw.; 427,987 s. st.; 432,78; 464,868; 468,9 (Lanzrath).

Oxyd-Spektrum:
437,9; 445,6; 451,8 (Hartley).
491,715 (Hertenstein).
604,6; 614,7; 626,9 (Eder und Valenta).

Die Intensität beider Bandenspektren war in Methanflammen zwischen 1700° und 2050° C, in Kohlenoxydflammen zwischen 1800° und 2300° C von der Flammentemperatur nahezu unabhängig.

Das Spektrum der Ca-Flammen. Ca-Flammen emittieren starke rote und grüne Banden, ferner schwächere Banden bei kürzeren Wellenlängen; diese waren bei den von uns angewendeten Expositionszeiten nicht sichtbar. Messungen über die Wellenlängen von Kanten wurden von Olmsted[2]) ausgeführt. Er schreibt die roten und grünen Banden dem Oxyd, die kurzwelligen dem Metall zu, ohne einen Beweis dafür erbringen zu können. King[3]) beobachtete im Kohleofen in Luft- und in H_2-Atmosphäre zahlreiche Banden, darunter einige, die sonst nirgends beobachtet und in ihrer Zuordnung unaufgeklärt sind. In Ca-Flammen wird auch die *g*-Linie 422,7 emittiert, deren Träger das ungeladene Ca-Atom ist.

In unseren Versuchen ergab sich, daß die roten und grünen Banden sowie die *g*-Linie bei zunehmendem O_2-Gehalt kräftig geschwächt werden. Die Banden sind daher als „Metall“-Spektrum anzusehen. Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums wurde in besonderen Versuchen ermittelt, 400° Temperaturerhöhung bewirkten eine Vervierfachung der Intensität.

Das Spektrum der Fe-Flammen und sonstige Beobachtungen. Fe-Flammen emittieren verwaschene Banden im Orange und Rot; ferner treten in der Verbrennungszone viele Linien auf, die im Zwischengase bei gleicher Temperatur unvergleichlich schwächer sind. Die Banden

[1]) W. N. Hartley, Phil. Trans. (A) **185**, 161, 1894; J. M. Eder u. E. Valenta, Atlas typischer Spektren, Wien 1911; H. Hertenstein, ZS. f. wiss. Phot. **11**, 69, 1912.

[2]) Ch. M. Olmsted, Diss. Bonn 1906.

[3]) A. S. King, l. c.



wurden von Eder und Valenta in Flammen, die mit $FeCl_3$ gefärbt waren, beobachtet. Für ihre Zuordnung sind Lichtbogenversuche von Bedeutung[1]), in denen eine Verstärkung der Banden durch Sauerstoff und ihr Verschwinden in reinem N_2 beobachtet wurde.

In den eigenen Versuchen ergab sich, daß bei zunehmendem Sauerstoffgehalt der Flamme die Banden kräftig verstärkt, die Linien fast vollständig unterdrückt werden, so daß in reduzierenden Flammen vorwiegend Linien, in oxydierenden vorwiegend Banden auftreten. Die Banden sind demnach in Übereinstimmung mit Domek dem Oxyd zuzuordnen.

Auf vielen Platten ist infolge geringer Verunreinigungen der zerstäubten Salzlösung die *D*-Linie sichtbar. Ein etwaiger Einfluß des O_2-Gehaltes auf ihre Intensität konnte nicht beobachtet werden, dagegen war der starke Temperatureinfluß deutlich zu sehen.

Das kontinuierliche Spektrum der ungefärbten CO-Flamme ist in stark oxydierenden Flammen viel schwächer, in stark reduzierenden Flammen ein wenig schwächer als in Flammen äquivalenter Zusammensetzung.

In der folgenden Tabelle ist zur vorläufigen Orientierung für jedes untersuchte Bandenspektrum das Verhältnis der Intensitäten in stark reduzierenden und stark oxydierenden Flammen wiedergegeben.

Spektrum	Flamme	Proz. O_2		$J_A : J_B$	Anmerkung
		A	*B*		
Ca-„Metall"	CH_4	0,01	10	25 : 1	
Ca „	CO	0,04	20	24 : 1	*J*-Maximum (?) i. schwach reduz. Flammen
Cu „	CH_4	0,01	10	40 : 1	
Cu „	CO	0,04	20	30 : 1	
Cu-Oxyd	CH_4	0,01	10	1 : 6	*J*-Maximum in äquiv. Flammen
Cu „	CO	0,04	20	1 : 8	
Fe „	CO	0,01	25	1 : 6	*J*-Maximum in äquiv. Flammen

Aus der Tatsache, daß bei zunehmendem O_2-Gehalt einzelne Bandenspektren verstärkt, andere gleichzeitig abgeschwächt werden, folgt, daß die beobachtete Abhängigkeit der Intensität vom O_2-Gehalt nicht lediglich auf eine allgemeine Beeinflussung des Emissionsvorganges zurückzuführen ist, sondern darauf, daß der Metalldampf unter Oxydbildung aufgezehrt

[1]) E. Domek, Wien. Ber. **119** [2a], 437, 1910.

wird. Eine weitere Stütze findet diese Auffassung in der Abschwächung des Fe-Linienspektrums und der *g*-Linie des Calcinms durch Sauerstoff; für die *D*-Linie ist infolge der Einwertigkeit des Natriums nach dem Massenwirkungsgesetz auf jeden Fall nur ein schwacher O_2-Einfluß zu erwarten, der infolge des Absorptionsvermögens stark gefärbter Flammen noch schwächer wird. Das Gesamtbild zeigt also, daß die bedeutenden beobachteten Änderungen der spektralen Intensitäten mit dem O_2-Gehalt in der Hauptsache auf Konzentrationsänderung der emittierenden Molekülgattung nach dem Massenwirkungsgesetz beruhen. Dieser überlagert sich jedoch ein merklich nichtthermisches Verhalten der Bandenerregung: in einer Reihe gleich heißer Flammen emittieren die stark O_2-haltigen deutlich schwächer als die übrigen. Sowohl das Auftreten eines Maximums in der p_{O_2}-I-Kurve der Oxydspektren als auch der sehr starke Abfall der Metallspektren bei hohen O_2-Gehalten läßt dies übereinstimmend erkennen. Vielleicht ist bei den stark reduzierenden Flammen gleichfalls die Erregungsintensität ein wenig geschwächt.

4. Zahlenmäßige Auswertung. Aus den Versuchsreihen mit Ca und mit Cu in Methanflammen können genauere Angaben über den Gang der Intensität mit dem O_2-Gehalt gewonnen werden. Die Intensität wurde bei Ca an der grünen Bande, bei Cu-„Metall“ an der Bande 428, bei Cu-Oxyd an den Banden 445, 492 und 550 bis 560 mμ beurteilt. In der Versuchsreihe mit Calcium ergab sich als Größe der zufälligen Versuchsfehler, die sich aus den Intensitätsschwankungen während des einzelnen Versuches, dem Fehler in der Bestimmung des O_2-Gehaltes, dem Fehler in der Temperaturmessung und der Unsicherheit bei der Zusammenfassung der einzelnen Versuche zusammensetzt, eine Unsicherheit des im Diagramm eingezeichneten Logarithmus der Intensität von etwa $\pm 0{,}24$. In der Versuchsreihe mit Kupfer war (infolge der geringeren Intensität des Spektrums) der zufällige Fehler größer. Indessen liegen die gemessenen Punkte in den Diagrammen viel näher an der gemittelten glatten Kurve, als es bei einseitigem Zusammenwirken aller Fehlermöglichkeiten erwartet werden müßte.

Die Versuchsergebnisse in CH_4-Flammen sind in Fig. 3, 4 und 5 dargestellt. Als Träger der Ca-Banden sind danach in Betracht zu ziehen Moleküle von der Formel Ca_2, CaH, CaH_2 und CaX (wobei p_x von p_{O_2} unabhängig); ihr Partialdruck ist sicher klein gegen p_{Ca}. Zwischen diesen Möglichkeiten läßt sich auf dem hier beschrittenen Wege eine sichere Entscheidung nicht treffen, da die Unterschiede zwischen den entsprechenden p_{O_2}-I-Kurven nicht sehr groß sind und die Proportionalität

zwischen Bandenintensität und Konzentration des Trägers nicht als völlig genau vorausgesetzt werden darf. Umgekehrt führen alle aufgezählten Möglichkeiten zu ähnlichen Ergebnissen für die Dissoziation des CaO-Dampfes. Es ergibt sich bei vorsichtiger Bewertung aller Fehlerquellen, daß $K^2 = \frac{p_{Ca}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CaO}^2}$, also jener Sauerstoffpartialdruck, der bei 1800° mit gleichen Ca- und CaO-Drucken im Gleichgewicht steht, zwischen 10^{-1} und 10^{-4} Atm. liegen muß.

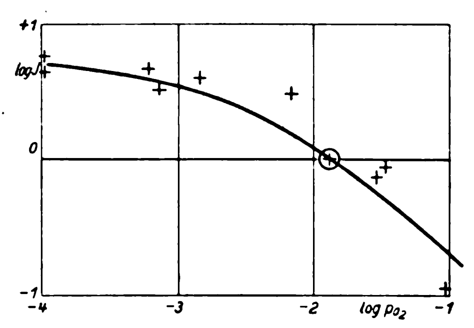


Fig. 3. Calcium in Methanflammen.

Aus der p_{O_2}-I-Kurve des Cu-Metallspektrums läßt sich ebenso wie bei Ca das Dissoziationsgleichgewicht des CuO-Dampfes berechnen. Unabhängig davon führt die Kurve des CuO-Spektrums zur Feststellung desselben Gleichgewichtes. Unter Berücksichtigung der Erregungsabschwächung in stark oxydierenden Flammen führen die Kurven beider Spektren zu dem Ergebnis, daß $K^2 = \frac{p_{Cu}^2 p_{O_2}}{p_{CuO}^2}$ von 10^{-2} Atm. nicht sehr weit entfernt sein kann. Bei diesen Überlegungen wurde die Möglichkeit der Bildung von Cu_2O-Dampf nicht berücksichtigt, da eine merkliche Bildung von Cu_2O-Molekülen im Gasraum bei 1800° eine Flüchtigkeit des festen Cu_2O verlangen würde, welche die tatsächlich vorhandene weit übertrifft.

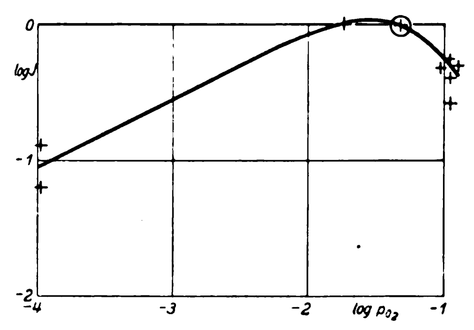


Fig. 4. Kupfer in Methanflammen. Oxydspektrum.

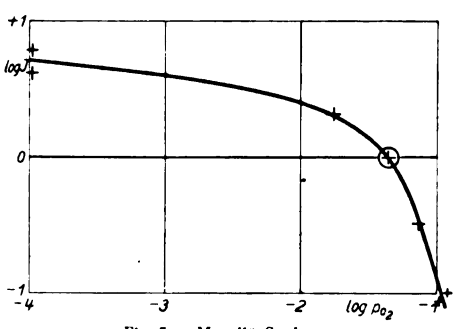


Fig. 5. „Metall“-Spektrum.

5. Abhängigkeit der Intensität von der Salzkonzentration. In der konstant brennenden Flamme wurde durch Abschwächung der Zerstäubung die Bruttokonzentration des Calciums in der Flamme kräftig variiert. In den Aufnahmen zeigte sich, daß eine Abschwächung der Intensität der g-Linie auf den

4,5 ten Teil
6,5 ten Teil
21 ten Teil

begleitet war von einer Abschwächung der grünen Bande auf den

6,5 ten Teil
11 ten Teil
43 ten Teil.

Daraus folgt, daß der Partialdruck des Trägers der Banden proportional dem Druck des einatomigen Ca-Dampfes geht, also nur ein Atom Ca im Molekül enthält. Die etwas geringere Abschwächung der Linie ist zwanglos als Folge der Absorption in derselben zu erklären. Bei einem zweiatomigen Träger hätte die Bandenintensität in diesen Versuchen mindestens auf den

20 ten Teil
42 ten Teil
440 ten Teil

zurückgehen müssen. Von den oben aufgezählten Molekülarten, die als Träger der Ca-Banden denkbar sind, fällt daher das Ca_2 aus. In der gleichen Weise ergab sich, daß die Träger der beiden Kupferbandenspektren die gleiche Anzahl Atome Cu im Molekül (vermutlich eines) enthalten.

6. Die Dissoziationsgleichgewichte der Oxyddämpfe. Aus dem Verlauf der p_{O_2}-I-Diagramme wurde oben der Schluß gezogen, daß der Sauerstoffdruck hälftiger Dissoziation für CaO und für CuO-Dampf von gleicher Größenordnung ist, und zwar zwischen 10^{-1} und 10^{-4} Atm. liegt. Dieses Ergebnis erscheint zunächst seltsam, da ja das feste Ca sehr viel unedler als das feste Cu ist. Da das feste CuO bereits bei 1100° einen Sauerstoffdruck von mehr als 1 Atm. hat, während der CuO-Dampf bei höherer Temperatur und viel kleineren Sauerstoffdrucken erst zur Hälfte dissoziiert sein soll, müßte der Sättigungsdruck des unzersetzten CuO- den des Cu-Metalles weit übersteigen. Diese merkwürdige Folgerung wird in neuerdings veröffentlichten Messungen bestätigt: Bei 800° C sind $p_{Cu} = 5{,}4 \cdot 10^{-7}$ und $p_{CuO} = 1{,}15 \cdot 10^{-4}$ mm Hg gefunden worden[1]). Andererseits ist der O_2-Druck des festen CaO wegen seiner

[1]) E. Mark, G. G. Osterhof, H. M. Kramer, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 617, 1923; Chem. Zentralbl. **1**, 745, 1924.

Kleinheit noch nicht gemessen, der CaO-Dampf soll dagegen bei 10^{-4} Atm. mindestens hälftig dissoziiert sein; demgemäß müßte das Ca-Metall bedeutend stärker flüchtig sein als das unzersetzte CaO. Die Lage der Siedepunkte dieser beiden Stoffe steht mit dieser Folgerung in Einklang: CaO siedet bei 2850^0 C[1]), Ca etwa bei 1200^0 C[2]). Die Kontrolle durch bekannte chemische Daten, soweit solche zur Verfügung stehen, spricht also für unsere Zuordnung der Bandenspektren.

Die vorliegende Untersuchung wurde 1921 bis 1923 im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt. Dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. G. Bredig sind wir für sein stetes Entgegenkommen zu großem Danke verpflichtet. Der Karlsruher Hochschulvereinigung verdanken wir die Zuwendung von Geldmitteln für die Durchführung der Versuche.

---

[1]) O. Ruff und P. Schmidt, ZS. f. anorg. Chem. **117**, 172, 1921.
[2]) N. Pilling, Phys. Rev. **18**, 362, 1921; O. Ruff und H. Hartmann, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 29, 1924.

Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen mit Hilfe der Geigerschen Spitzenkammer.

Von Axel Jönsson in Upsala.

Mit zwölf Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1926.)

Die bisher ausgeführten experimentellen Untersuchungen von Röntgenstrahlenintensitäten sind nicht zahlreich. Um einen Beitrag zu dieser wichtigen Frage zu liefern, ist in der nachstehenden Arbeit die Fähigkeit der Geigerschen Spitzenkammer, Röntgenlichtquanten zu zählen, benutzt. Messungen der relativen Intensitäten einer Anzahl von Linien in den L-Reihen von Wolfram und Platin sind ausgeführt, und aus den Ergebnissen geht hervor, daß die meisten, jedoch nicht alle L-Röntgendubletts denselben Intensitätsregeln zu gehorchen scheinen, wie die entsprechenden Linien in Spektren der Alkalimetalle.

Für die Atomphysik ist die Kenntnis der Intensitäten der Spektrallinien eine Frage von größter Bedeutung. Durch Arbeiten, die hauptsächlich von holländischen Physikern [1]) ausgeführt worden sind, hat man Kenntnis von einer Reihe von Intensitätsverhältnissen in den optischen Spektren der Alkalimetalle erhalten, und man hat empirische Regeln für die relativen Intensitäten der Multiplettlinien aufstellen können, welche den Zusammenhang zwischen den Intensitäten und den inneren Quantenzahlen der Elektronenbahnen im Atom geben. Auf dem Röntgengebiet ist dagegen unser experimentelles Wissen von den Linienintensitäten ganz unbedeutend. Die Ursache liegt teils darin, daß die meisten Methoden, die für diese Messungen zunächst zu Gebote stehen, nicht einwandfrei sind, und daß außerdem diese Intensitätsmessungen von vielen Fehlerquellen beeinflußt werden können.

Die theoretisch beste Methode besteht darin, die Wärmewirkung der Strahlen auszunutzen, wodurch eine absolute Messung der Energie möglich sein könnte. Leider ist diese Wärmewirkung sehr gering und erfordert daher sehr empfindliche Instrumente, um nachgewiesen werden zu können, so daß man mit dieser Methode wohl nur Intensitäten der stärksten Linien messen kann. Direkte Messungen der Linienintensität, bei denen die Wärmewirkung die Grundlage bildet, sind noch nicht ausgeführt worden. Auch die von Kossel [2]) vorgeschlagene Methode der Benutzung der Fluoreszenzwirkung der Röntgenstrahlen zu Messungszwecken hat noch keine Anwendung gefunden.

Für relative Messungen hat man nur die photographische Schwärzung und die ionisierende Wirkung benutzt. Die erstere dieser Methoden ist

[1]) Einen zusammenfassenden Bericht über die angewandten photographischen Methoden hat Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925, gegeben.

[2]) ZS. f. Phys. **19**, 333, 1923.



aber nicht ganz zuverlässig, da der Zusammenhang zwischen Strahlenenergie, Schwärzung, Expositionszeit und anderen Faktoren nicht geklärt ist. Jedenfalls fordert diese Methode eine Menge Vorsichtsmaßregeln, um sichere Resultate zu geben. Gegen die Ionisierungsmethode kann man den Einwand erheben, daß das Verhältnis zwischen der Strahlenenergie und der von ihr hervorgebrachten Ionisationswirkung keine Konstante, sondern eine von der Wellenlänge abhängige und wenig bekannte Funktion ist. Eine interessante Untersuchung über diesen Zusammenhang hat Kriegesmann[1]) in Bonn ausgeführt. Nach ihm wächst die durch Absorption von 1 Erg Strahlenenergie verursachte Ionisation stark mit der Wellenlänge, wenigstens für λ zwischen 0,15 und 0,6 Å. Die Ursache für dieses unerwartete Resultat ist nach Grebe[2]) in der bei abnehmender Wellenlänge kräftig wachsenden Anzahl von Compton-Elektronen zu suchen. Für Wellenlängen größer als 1 Å ist die Umsetzungszahl zwischen Energie und Ionisation wahrscheinlich nicht so stark wie bei kleineren Wellenlängen mit λ veränderlich, aber solange diese Zahl nicht bekannt ist, kann man nur die Intensitäten sehr benachbarter Linien auf Grund ihrer Ionisationswirkung miteinander vergleichen.

Bei allen Messungsmethoden können aber auch Fehler verursacht werden durch die als Folge der Verschiedenheit der Wellenlängen auftretende veränderliche Absorption sowohl in der Antikathode und in dem Kristall, als auch in den anderen Medien, welche die Strahlen durchdrungen haben. Weiter gehen die den verschiedenen Linien entsprechenden Strahlenbündel nicht genau von denselben Punkten der Antikathode aus, was auch Anlaß zur Unsicherheit geben kann. Intensitätsmessungen auf dem Röntgengebiet können daher nur Anspruch auf approximative Genauigkeit erheben.

Mittels einer photographischen Methode haben Siegbahn und Žážek[3]) das Intensitätsverhältnis zwischen K_{α_1} und K_{α_2} bei Zn, Fe und Cu untersucht und dabei für diese Metalle das Verhältnis 2 : 1 gefunden. Bei W, d. h. wesentlich höher im periodischen System, haben Duane und Stenström mit der Ionisationsmethode dasselbe Resultat für dieselben Linien erhalten, wodurch festgestellt sein dürfte, daß K_{α_1} für alle Elemente, bei welchen die L-Schale ausgebildet ist, doppelt so stark wie K_{α_2} ist.

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 542, 1925.
[2]) Ebenda **24**, 264, 1924.
[3]) Ann. d. Phys. **71**, 187, 1923.

In der L-Reihe haben Duane und Patterson[1]), die ebenfalls mit einem Ionisationsspektrometer arbeiteten, einige Messungen angestellt und die folgenden Ergebnisse erhalten:

$$\alpha_1 : \alpha_2 = 10 : 1,$$
$$\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 : \beta_4 = 100 : 55 : 15 : 9,$$
$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 : \gamma_4 = 100 : 14 : 18 : 6.$$

Diese Messungen sind aber bei verschiedenen Spannungen der Antikathode ausgeführt, und da die Linien bekanntlich nach drei verschiedenen Gesetzen wachsen, besagen diese Messungen nicht viel.

Die erwähnten Arbeiten enthalten die Haupttatsachen unserer derzeitigen Kenntnis der Röntgenstrahlenintensitäten.

Eine genauere Kenntnis der Intensitätsverhältnisse ist sehr aktuell geworden, seit die große formelle Analogie zwischen Röntgenspektren und Alkalispektren in bezug auf die Wellenlängen bekannt geworden ist. Es wäre nämlich besonders wichtig zu untersuchen, ob diese Analogie auch in bezug auf die Intensitäten gilt. Bei Kenntnis der Intensitätsverhältnisse der Spektrallinien wären auch die relativen Häufigkeiten der Elektronensprünge im Atom bekannt, was von größter Bedeutung und nach Stoner[2]) für die Verteilung der Elektronen in den verschiedenen Schalen ausschlaggebend ist.

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Siegbahn habe ich eine von der gewöhnlichen Ionisationsmethode wesentlich verschiedene Methode angewandt, nämlich die Intensitätsmessung mit Hilfe der Geigerschen Spitzenkammer. Behnken, Jaeckel und Kutzner[3]) haben bemerkt, daß man in diesem einfachen Apparat ein sehr empfindliches Reagenz auf Röntgenstrahlen hat. das auch für quantitative Zwecke verwendbar ist. Molin hat im Jahre 1924 im hiesigen Institut die Reaktion dieses Apparates für Röntgenstrahlen untersucht, seine Ergebnisse betreffs der Strahlenintensitäten aber noch nicht veröffentlicht.

Die Wirkungsweise der Spitzenkammer ist von verschiedenen Forschern untersucht und beschrieben worden[4]). Früher diente sie hauptsächlich zur Zählung von α- und β-Teilchen, in der letzten Zeit

---

[1]) Proc. Nat. Acad. **6**, 518, 1920.

[2]) Phil. Mag. **48**, 719, 1924.

[3]) ZS. f. Phys. **20**, 188, 1923.

[4]) Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913; Warburg, Ann. d. Phys. **18**, 128, 1905; Kovarik, Phys. Rev. **13**, 153, und **14**, 179, 1919; **19**, 433, 1922; **6**, 426, 1915; Schrader, ebenda **6**, 296, 1915; Greinacher, ZS. f. Phys. **23**, 36, 1924; Kutzner, ebenda **23**, 126, 1924; Wulf, Phys. ZS. **26**, 382, 1925.

wurde sie aber von Bothe und Geiger[1]) benutzt, um den Compton-Effekt zu studieren, wobei eine Kammer die Aufgabe hatte, Röntgenlichtquanten zu zählen. Geiger[2]) und Kutzner[3]) haben Theorien zur Erklärung ihrer Wirkungsweise aufzustellen versucht, und beide nehmen an, daß die Ursache des ruckweisen Auftretens der Entladungen in einer Oberflächenhaut mit großem Widerstand zu suchen ist. Die beiden Forscher haben jedoch verschiedene Ansichten über den Sitz dieser Schicht, indem Geiger annimmt, daß sie an der Spitze gebildet wird, während Kutzner der Ansicht ist, daß sie sich an der Kammerwand befindet. Obgleich also ihre Wirkungsweise nicht ganz aufgeklärt ist, weiß man doch, daß sie ein zuverlässiger Zähler von α- und β-Teilchen ist, die in ein gewisses ganz kleines Gebiet eintreten können, und darum auch Röntgenstrahlenimpulse zählen kann. Natürlich werden nicht alle in die Kammer eintretenden $h\nu$ registriert, sondern nur ein vielleicht kleiner Bruchteil von ihnen, die Anzahl Entladungen ist aber sicher proportional der Anzahl von absorbierten Quanten. Im Vergleich mit der gewöhnlichen Ionisationsmethode hat diese Methode den großen Vorteil, empfindlicher zu sein, und wenn die Anzahl der Entladungen proportional der Anzahl eintretender Lichtquanten ist, so ist der Zusammenhang zwischen der Entladungsanzahl und der eintretenden Strahlenenergie gegeben, während bei der gewöhnlichen Ionisationsmethode der entsprechende Zusammenhang wenig bekannt ist.

Versuchsanordnung. Beim Ausführen der Messungen wurde ein Siegbahnscher Präzisionsspektrograph benutzt, auf dessen Plattenhalter die Geigerkammer festgesetzt war. Die Skale zum Ablesen der Lage der Kristalle war in Grade eingeteilt, und die Kammereinstellung konnte auf einer in Minuten graduierten Skale abgelesen werden. Der Abstand zwischen der Drehungsachse des Kristalls und dem Kammerspalt einerseits und dem Spektrographspalt andererseits war 156 mm. Die Lage des Brennfleckes an der Antikathode lag etwa 75 mm hinter dem Spektrographspalt. Die Hochspannungsquelle für die Antikathode war ein Aggregat, durch welches Gleichspannung bis 20000 Volt angelegt werden konnte. Der von einem Generator erzeugte 500periodische primäre Wechselstrom wurde hochtransformiert und die Hochspannung mittels zwei Glühkathodengleichrichter in Gleichspannung verwandelt. Um diese auszugleichen, diente ein Kondensator und eine

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.
[2]) Ebenda **27**, 10, 1924.
[3]) Ebenda **23**, 117, 1924.

Drosselspule. Die Schwankungen der dadurch erzeugten Gleichspannung betrugen weniger als 1 Proz. Zum Messen dieser Hochspannung wurde ein Drehspulenvoltmeter benutzt. Als Gitter diente Kalkspat ($2\,d = 6058{,}1$ X-E.), welcher Kristall nach den eingehenden Untersuchungen von Wagner und Kulenkampff[1]) die in diesem Falle vorzügliche Eigenschaft hat, daß sein Reflexionsvermögen von der Wellenlänge nahezu unabhängig ist. Die inneren Dimensionen der parallelepipedischen Zählkammer waren $2{,}8 \times 5 \times 5{,}5$ cm und die Länge des Kammerspalts 10 mm.

Bei früheren Anwendungen der Geigerkammer zur Zählung von α- und β-Teilchen hat man, um die Entladungen beobachtbar zu machen, die bei der Entladung übergehende Elektrizitätsmenge durch einen sehr großen Widerstand, z. B. einen Tuschestrich von einigen Zentimetern, über ein Fadenelektrometer zur Erde abgeleitet. Dieser Widerstand soll so groß sein, daß das Abfließen der Elektrizitätsmenge zur Erde eine endliche Zeit beansprucht. Die bei jeder Entladung entstehende Spannung zwischen den Endpunkten dieses Widerstandes kann dann leicht auf dem Fadenelektrometer beobachtet werden. Die Anzahl der Ausschläge kann man sodann photographisch registrieren, z. B. durch Projektion eines Bildes des Fadens auf einen an einem rotierenden Zylinder befestigten Film. Dieses Verfahren haben u. a. Geiger und Bothe[2]) benutzt. Man kann auch die Entladungen in anderer Weise registrieren, z. B. wie Kovarik[3]), der die schwachen Stromstöße durch Elektronenröhren verstärkt, um sie dann auf ein elektromagnetisches Relais wirken zu lassen, wodurch er die Entladungen auf einem Telegraphenstreifen registrieren kann. Bei allen derartigen Registrierungen wird aber der Anzahl registrierter Entladungen durch die Trägheit der Saite und der übrigen Apparatteile eine obere Grenze gesetzt. Die photographische Methode ist kostspielig und außerdem sehr umständlich, da man das Ergebnis der Registrierung erst nach dem Entwickeln des Films ersieht. Darum habe ich eine andere Methode benutzt, welche das Resultat direkt gibt und für welche keine Maximalanzahl registrierbarer Entladungen existiert. Da es darauf ankommt, die Summe der Anzahl von Entladungen zu bestimmen, habe ich die Elektrizitätsmengen in einem Kondensator aufgesammelt, anstatt sie direkt nach der Erde abfließen zu lassen. Die Spannung, die man nach einer gewissen Zeit zwischen den Kondensatorbelägen erhält, ist

[1]) Ann. d. Phys. (4) **68**, 369, 1922.
[2]) l. c.
[3]) l. c.

dann ein relatives Maß der Anzahl von Entladungen, wenigstens unter der Voraussetzung, daß eine konstante Elektrizitätsmenge bei jeder Entladung übergeht. Diese Voraussetzung ist zwar nicht erfüllt, da Molin[1]) gefunden hat, daß bei einem gewissen Bruchteil der Entladungen die übergehende Elektrizitätsmenge ungefähr doppelt so groß ist wie bei den Entladungen mit der größten Frequenz, und daß in einer noch kleineren Anzahl von Fällen die übergehenden Mengen ungefähr dreimal so groß sind usw. Für diese Wirkungsweise der Spitzenkammer versucht er auch eine Erklärung zu geben, welche durch die von Anger[2]) aufgenommenen Wilson-Photographien über das Wesen des photoelektrischen Effekts gestützt wird. Es ist aber leicht einzusehen, daß diese Multientladungen, deren Anzahl also in einem konstanten Verhältnis zur totalen Anzahl der Ausschläge steht, nicht hindern, daß man in meinem Falle die Spannung zwischen den Kondensatorplatten als ein Maß der Anzahl von Entladungen betrachten kann, wenn diese Anzahl nicht zu klein ist.

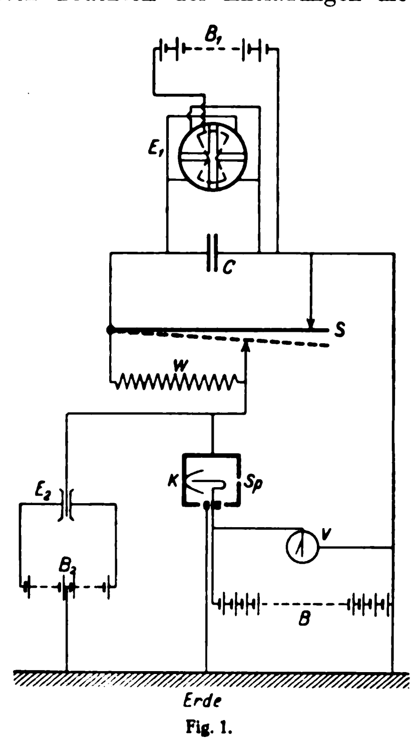


Fig. 1.

Die Kondensatorspannung wurde durch ein Quadrantelektrometer gemessen. Die Hilfsspannung der Nadel betrug 108 Volt. Außerdem war ein Fadenelektrometer in obenerwähnter Weise eingeschaltet und seine Ausschläge wurden auf einen Schirm projiziert, wodurch man jeden einzelnen Ausschlag beobachten konnte, was notwendig war. um das einwandfreie Arbeiten der Spitzen zu kontrollieren. Die beiden Elektrometer und alle Zuleitungen waren durch geerdete Metallgehäuse vor elektrostatischen Störungen geschützt. Fig. 1 gibt eine Übersicht der Schaltungen an der Spitzenkammer.

Die Geigerkammer ist mit K bezeichnet. Die darin befindliche Spitze war in einem mittels Bernstein isolierten Halter befestigt, und

[1]) Arkiv f. Mat., Astr. och Fysik 1926.
[2]) Journ. de phys. et le Radium (6) **6**, 205, 1925.

der Bernsteinpfropfen war von einem geerdeten Schutzring umgeben, welcher von der Kammer mittels eines Hartgummiringes isoliert war. Die Kammer war durch Hartgummi von dem Plattenhalter isoliert. Die Luft in der Kammer hatte Atmosphärendruck und war durch Einlegen eines Chlorcalciumrohres getrocknet, da sich aus der Literatur ergibt, daß Trockenheit der Luft eine Voraussetzung für das gute Arbeiten der Spitze ist. Durch den Spalt *Sp*, der mit einer Al-Folie oder mit Goldschlägerhaut bedeckt war, trat die Strahlung in die Kammer ein. Um die Anzahl der ausgelösten Photoelektronen zu vermehren, war in dem Wege des Strahles ein Platinblech eingeschaltet. Bei den Messungen, für welche Platin in der Kammer nicht geeignet war, bestand das Blech aus Silber. Durch die Anwesenheit des Platinbleches war eine deutliche Vermehrung der Anzahl Entladungen festzustellen, was bei schwachen Strahlungsintensitäten vorteilhaft war. Aus diesem Grunde war die Spitze von dem Spalt abgewendet. Mit Hilfe der Batterie B, die aus 30 reihengeschalteten Anodenbatterien bestand, wurde die Spitze zur nötigen Spannung negativ aufgeladen. Die angewandte Spitzenspannung variierte zwischen 1400 bis 2000 Volt, je nach den Eigenschaften der Spitzen. Der aus einer Stahlfeder bestehende Schlüssel S hat im allgemeinen eine solche Lage, daß er den Kondensator C und die Quadranten des Elektrometers E_1 kurzschließt und erdet. Unter solchen Umständen geht die Elektrizität bei den Entladungen in der Kammer durch den großen Widerstand W nach der Erde und bewirkt Ausschläge am Fadenelektrometer E_2. Wenn hingegen der Schlüssel die in der Figur gestrichelte Lage hat, wird der große Widerstand kurzgeschlossen und die Elektrizitätsmenge wird im Kondensator C gesammelt und bewirkt einen Ausschlag des Quadrantenelektrometers. Der Kondensator C war von der Firma L. M. Ericsson hergestellt und hatte die Größe 2 μF. Die Quadrantenelektrometernadel war mittels einer Anodenbatterie B_1 auf 108 Volt aufgeladen, und dieselbe Spannung war mittels der Batterie B_2 zwischen den Schneiden des Fadenelektrometers angelegt. Die Empfindlichkeit des ersten Elektrometers war im allgemeinen ungefähr 250 mm/Volt. Das durch den Schlüssel isolierbare System hatte ein ganz geringes Leck. Durch Verlustmessungen wurde auf Grund der Formel

$$Cr = \frac{t}{\log \text{nat} \frac{V_1}{V_2}}$$

der Isolationswiderstand zu $3.3 \cdot 10^{10}$ Ohm bestimmt.

Ausführung der Versuche. Der Kristall wurde in gewöhnlicher Weise justiert, und mittels photographischer Aufnahmen wurde kontrolliert, ob der Kammerspalt mit den einfallenden Linien parallel war. Bei den unten erwähnten Untersuchungen der Wolfram- und Platinlinien war die Weite des Kammerspalts 0,25 mm und die des Spektrographen 0,13 mm. Bei den vorbereitenden Messungen der Kupferlinien waren die beiden Spalte 0,12 und 0,06 mm weit.

Durch Beobachtung der Ausschläge des Quadrantenelektrometers, die in einer gewissen Zeit, im allgemeinen ein oder zwei Minuten, erzeugt wurden, erhielt man ein relatives Maß für die Anzahl eingetretener Röntgenimpulse. Auch ohne Strahlung werden in der Geigerkammer spontane Entladungen ausgelöst, deren Anzahl in der Minute mit der Spitzenspannung veränderlich ist und bei den Versuchen 2 oder 3 betrug. Auf den Vergleich der Linienintensitäten haben sie keinen Einfluß.

Die Verluste auf Grund von unvollkommener Isolation im Kondensator und an anderen Stellen des isolierten Systems waren, wie oben erwähnt, sehr klein und hatten für den Vergleich der Linienintensitäten gar keine Bedeutung unter der Voraussetzung, daß alle Aufladungen einer Messungsreihe dieselbe Zeit dauern, was aus folgender Betrachtung hervorgeht.

Wenn N die durchschnittliche Anzahl von Entladungen in der Sekunde und E die bei jeder Entladung übergehende Elektrizitätsmenge, C die Kapazität des isolierten Systems und r der Isolierwiderstand ist, so hat man

$$N E = C \frac{d V}{d t} + \frac{V}{r},$$

wenn V die mit der Zeit steigende Spannung ist. Durch Integration ergibt sich

$$V = N E r \left(1 - e^{-\frac{t}{C r}}\right),$$

woraus ersichtlich ist, daß die während gleich langer Zeiten erhaltenen Spannungen des Kondensators der in der Zeiteinheit auftretenden Anzahl von Entladungen proportional sind. Wenn nicht alle Aufladungen in einer Versuchsreihe dieselbe Zeit dauerten, konnte man, wenn nötig, auf Grund dieser Formel die Ablesungen miteinander vergleichbar machen.

Da die zu messende Spannung des Kondensators bis 2, höchstens 3 Volt betragen konnte und also im Vergleich mit der Hilfspannung der Nadel nicht ganz zu vernachlässigen ist, war es notwendig, die Ausschläge mit Rücksicht hierauf zu korrigieren. Bei der im allgemeinen benutzten

Empfindlichkeit des Quadrantenelektrometers betrug diese Korrektion ungefähr $+ 0,00002\, a^2$, wenn a den Ausschlag in Millimetern bedeutet.

Auch eine andere Korrektion, die für große Ausschläge von Bedeutung werden konnte, mußte angebracht werden. Für die Elektrizitätsmenge, die während einer gewissen Zeit bei den Entladungen in der Kammer übergeht, kann man den Ausdruck $C n f(v)$ ansetzen, wenn C eine Konstante, n die Anzahl der in die Kammer einfallenden Röntgenimpulse und v die Spitzenspannung ist. Wie aus dem folgenden hervorgeht, ist $f(v)$ eine mit v oft stark wachsende Funktion. Bei der angewandten Aufsammlungsmethode wurde ja die Elektrizitätsmenge in dem ganzen isolierten System gesammelt, wodurch die Kammerwände auf eine gewisse Spannung gegen die Erde aufgeladen wurden, und dies hat dieselbe Wirkung wie eine Verminderung der Spitzenspannung. Um die Ausschläge auf konstante Spitzenspannung zu reduzieren, muß eine Korrektion von der Form $C n f'(v) \frac{\Delta v}{2}$ angebracht werden. Δv bedeutet die Gegenspannung der Kammer bei Beendigung der Aufladung und ist aus dem erhaltenen Ausschlag bekannt. Das Produkt der übrigen Faktoren wurde bei jeder Messungsreihe durch Beobachtung der Änderung im Ausschlag für Verminderung der Spitzenspannung um 1 Volt bestimmt.

Wie oben erwähnt wurde, können viele Fehlerquellen auf die Intensitätsmessungen einwirken. Kettmann[1]) hat bemerkt, wie vorsichtig man sein muß, wenn man Strahlen miteinander vergleicht, die verschiedene Winkel mit der Antikathode bilden, falls diese Winkel klein sind. Diese Fehlerquelle war hier sicher sehr klein, da die von der Antikathode ausgehenden Strahlen mit dieser ungefähr einen Winkel von 45° bildeten. Es erwies sich jedoch als notwendig, große Aufmerksamkeit auf die Fehler zu richten, die dadurch entstehen konnten, daß die Strahlungsintensität in allen Punkten des Brennflecks nicht gleich war, und daß die Energien in den verschiedenen Linien also nicht genau von denselben Punkten der Antikathode stammten. Durch Beobachtung der Ausschläge des Quadrantenelektrometers bei verschiedenen Einstellungen des Kristalles und unveränderter Lage der Kammer konnte man die Einwirkung dieses Umstandes untersuchen. Bei den ersten Versuchen wurde eine Glühkathode in Form einer archimedischen Spirale benutzt; es zeigte sich aber, daß es notwendig war, sie durch einen Glühfaden von

[1]) ZS. f. Phys. 18, 359, 1923.

dem in Fig. 2 wiedergegebenen Aussehen zu ersetzen. Dieser wurde mit den parallelen Fadenteilen senkrecht zur Antikathode befestigt. Die hierdurch verbesserte Regelmäßigkeit in der Strahlungsintensität von den verschiedenen Punkten des Brennflecks geht aus den Tabellen 1 und 2 hervor, von welchen die zweite mit spiralförmigem Glühfaden, die erste mittels eines Fadens von der in Fig. 2 wiedergegebenen Form erhalten wurde. Vor jeder Messungsreihe wurde eine solche Untersuchung angestellt, um sich zu vergewissern, daß die Kristalleinstellung einem ziemlich homogen leuchtenden Teil des Brennfleckes entsprach. Bei Bewegung der Kammer wurde der Kristall so genau wie möglich um den halben Drehungswinkel mitgedreht. Während der durch die Strahlung verursachten Aufspeicherung von Elektrizität im Kondensator wurde der Kristall festgehalten.

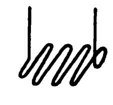


Fig. 2.

Tabelle 1.

Kristall-Einstellung	Ausschlag mm
137,0°	50
137,2	216
137,4	350
137,5	331
137,6	405
137,7	396
137,8	388
137,9	378
138,0	302
138,1	221
138,2	132
138,3	151
138,5	45

Tabelle 2.

Kristall-Einstellung	Ausschlag mm
139,4°	75
139,5	127
139,6	212
139,7	215
139,8	278
139,9	344
140,0	338
140,1	271
140,2	198
140,3	138
140,4	96
140,5	32

Zwecks guten Funktionierens der Kammer muß große Aufmerksamkeit auf die Spitze gerichtet werden. Zur Prüfung derselben wurde im allgemeinen ein γ-Strahlen aussendendes radioaktives Präparat verwendet. Eine gute Spitze gibt Entladungen für diese Strahlung, aber nur eine bis drei spontane Entladungen in der Minute bei mäßiger Spannung, während andere Spitzen für die Strahlung nicht zuverlässig reagieren und auch ohne Strahlung viele spontane Entladungen oder ein kontinuierliches Ausströmen der Elektrizität geben, was an einem starken konstanten Ausschlag des Fadenelektrometers bemerkbar ist. Trotz der Bemühungen vieler Forscher sind die Faktoren, die eine gute Spitze bedingen, nicht ganz klar. Die von Wulff[1]) vorgeschlagenen Grammophonnadeln wurden

[1]) Phys. ZS. **26**, 382, 1925.

versuchsweise benutzt, waren aber in diesem Falle wenig angemessen, weil sie eine hohe Spannung, 2000 bis 3000 Volt, forderten und außerdem die Ausschläge des Quadrantenelektrometers bei konstanter Strahlung sehr veränderlich waren. In Übereinstimmung mit Wulff und anderen Autoren habe ich gefunden, daß es absolut notwendig ist, die Spitze frei von Staub und dergleichen zu halten. Es zeigte sich aber, daß dies trotz der sorgfältigsten Reinigung nicht ausreichend war. Die angewandten Spitzen waren aus Stahl und Platin. Bei Anwendung von Stahl gelang es jedoch ziemlich selten, eine gute Spitze zu erhalten, und es wurden daher fast ausschließlich fein geschliffene Platindrähte angewandt. Um sie zu präparieren, wurden sie in salpetrige Säure getaucht und in einer Bunsenflamme ausgeglüht. Auf solche Weise behandelte Platinspitzen waren bisweilen, aber nicht immer, verwendbar. Meine Anwendung der Kammer, bei welcher die Spitze auf eine verhältnismäßig große Anzahl von Entladungen reagieren muß, stellt wahrscheinlich auch höhere Forderungen an die Spitze als Zählungen von α- und β-Partikeln. Es ist eigentümlich, daß eine während längerer Zeit benutzte Spitze zuletzt untauglich wird und nicht dieselben Ausschläge für konstante Strahlung gibt. Durch erneutes Ausglühen kann man sie regenerieren, aber anscheinend nicht beliebig oft, sondern man muß sie schließlich gegen eine andere austauschen.

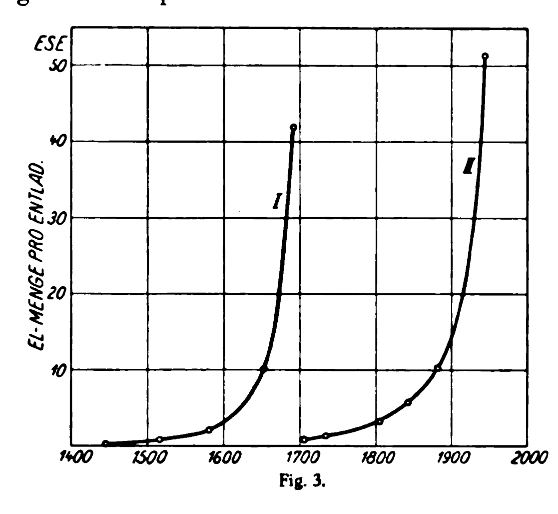


Fig. 3.

Durch die benutzte Aufsammlungsmethode hatte man die Möglichkeit, die bei jeder Entladung übergehende Elektrizitätsmenge zu messen. Für zwei Spitzen, die aus Platin und Stahl bestanden, geben die Kurven I und II in Fig. 3 die graphische Darstellung der Meßresultate, die bei konstanter Bestrahlung von einem radioaktiven Präparat und bei veränderlicher Spitzenspannung erhalten sind. Unmittelbar nach jeder Aufsammlung wurde die Anzahl Entladungen während einer gleich langen Zeit, zwei Minuten, gezählt.

Wie ersichtlich, wächst die übergehende Elektrizitätsmenge stark mit der Spannung an. Durch Veränderung der Spitzenspannung kann man also die Empfindlichkeit der Methode innerhalb ziemlich weiter Grenzen verändern. Es erwies sich aber nicht als günstig, mit allzu hoher Spannung zu arbeiten, weil die Ausschläge dann für dieselbe Strahlung stark variierten. Bei zwei mit derselben konstanten Strahlung gewonnenen Messungsreihen, die beide aus zehn Ablesungen bestanden, aber bei denen die Spitzenspannungen 1823 und 1912 Volt betrugen, wurde ein mittlerer Fehler berechnet, der im ersten Falle 1,7 Proz., im zweiten 4,1 Proz. des Ausschlages erreichte. Aus diesen Versuchen geht auch hervor, wie wichtig es ist, die Spitzenspannung konstant zu halten.

Bei den ersten orientierenden Versuchen wurde als Spannungsquelle für die Spitze eine Anordnung verwandt, bei der 22 reihengeschaltete Kondensatoren durch eine Anodenbatterie wiederholt je auf etwa 100 Volt aufgeladen wurden. Dadurch konnte bis 2000 Volt Gleichspannung erzeugt werden, und die Veränderungen derselben wurden durch große Kondensatoren ausgeglichen. Die erhaltene Spannung war jedoch für quantitative Messungen mit der benutzten Aufsammlungsmethode nicht genügend konstant; für orientierende Versuche mit der Geigerkammer ist sie aber sehr geeignet. Sämtliche hier erwähnten Messungen sind mittels reihengeschalteter Anodenbatterien als Spannungsquelle für die Spitze vorgenommen.

Nach Ausführung einer Messungsreihe durch Beobachtung der verschiedenen Glanzwinkeln entsprechenden Ausschläge während z. B. einer Minute erhielt man die beste Übersicht durch eine graphische Darstellung der erhaltenen Werte. Als relatives Maß einer Linienintensität wurde im allgemeinen die Maximumordinate des der Linie entsprechenden Kurventeils, unter Abzug der vom kontinuierlichen Spektrum verursachten Ausschläge, betrachtet.

Auf Grund der Verschiedenheit der Absorption in den von den Strahlen durchdrungenen Medien können natürlich große Fehler entstehen, wenn man Linienintensitäten mit größeren Wellenlängenunterschieden in dieser Weise miteinander vergleicht. Die Messungen wurden wegen dieser Intensitätsverluste korrigiert mittels Anwendung der bekannten Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen in Luft und Aluminium. Wegen der schwer abschätzbaren Absorption in der Antikathode wurde nicht korrigiert, da sie sicher klein war. Es war nämlich keine Diskontinuität in dem kontinuierlichen Spektrum bei der Absorptions-

kante des Antikathodenmaterials bemerkbar. Auch wegen der Absorption im Kristall wurde nicht korrigiert.

Der Vorgang in der Spitzenkammer bei den Entladungen ist ja nicht näher bekannt, aber Kutzner hat festgestellt, daß zwischen der Spitze und der gegenüberstehenden Wand ein gewisses „empfindliches“ Gebiet existiert, und daß Elektronen, die mit großer Geschwindigkeit in dieses Gebiet eintreten, zu Entladungen Anlaß geben. Die weit überwiegende Anzahl von den in das empfindliche Gebiet eintretenden Elektronen kann man in unserem Falle als von dem photoelektrischen Effekt beim Pt-Bleche herrührend betrachten. Diese Ansicht wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß in den bei den Messungen erhaltenen Kurven die L_{III}-Kante von Pt sehr stark hervortrat (Fig. 10). Wahrscheinlich ist der „Wirkungsgrad“ des Pt-Bleches dabei nicht mit den Wellenlängen der einfallenden Strahlen stark veränderlich, und darum habe ich wegen der hiervon eventuell herrührenden Fehler bei Vergleich von Intensitäten verschiedener Linien nicht korrigiert.

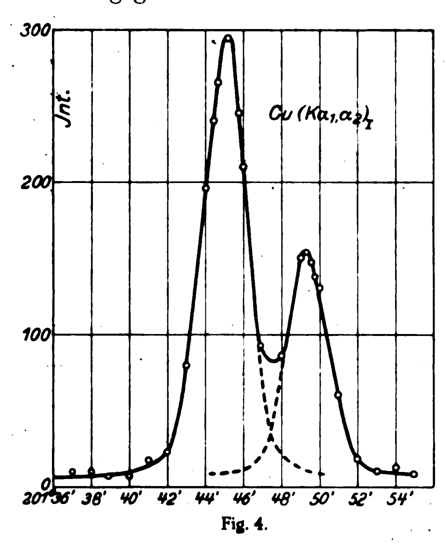


Fig. 4.

Vorbereitende Messungen. Zwecks Prüfung der Methode für quantitative Messungen wurde zuerst die Abhängigkeit der Quadrantenelektrometerausschläge von der Stärke des Elektronenstroms durch das Röntgenrohr bei konstanter Antikathodenspannung untersucht. Daß die Abhängigkeit zwischen dieser Stromstärke und der Strahlung eine lineare

Tabelle 3.

Stromstärke durch das Rohr in mA	Ausschläge in der Minute mm	Ausschlag / Stromstärke
4,2	396	94,3
6,2	562	90,7
8,2	730	89,0
10,2	911	89,3
12,2	1103	90,4
14,2	1265	89,1

ist, dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen. In der vorstehenden Tabelle 3 sind die Ergebnisse einer Messungsreihe zusammengestellt, wobei die Strahlung für jede Ablesung Entladungen während je einer Minute auslöste. Die Antikathodenspannung war dabei 16 kV. Die dritte Spalte, die das Verhältnis zwischen Ausschlag und Stromstärke enthält, zeigt ja deutlich, daß der Ausschlag als ein Maß der Strahlungsintensität betrachtet werden kann. Der größere Wert dieses Verhältnisses bei den ersten Ablesungen hat sicher seinen Grund in dem bei ihnen wenig ausgebildeten Wolframbelag auf der Antikathode. Der Glühfaden bestand nämlich aus diesem Metall.

Zwecks weiteren Beweises für die Anwendbarkeit der Methode wurden die Intensitäten der Cu-Linien $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ in erster und zweiter Ordnung verglichen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Fig. 4 u. 5 graphisch dargestellt. Die Kammereinstellungen sind als Abszissen genommen und die korrigierten Elektrometerausschläge als Ordinaten. In der ersten Ordnung sind die Kurven nicht ganz getrennt, aber, wie ersichtlich, erleiden die Maximalausschläge keine Einwirkung davon. Die Messungen in erster Ordnung sind mit einer Spitzenspannung von 1890 Volt, die in zweiter Ordnung mit einer solchen von 1913 Volt ausgeführt. Die Stromstärken durch das Röntgenrohr waren bzw. 6,2 und 14,2 mA, und die Antikathodenspannung betrug in beiden Fällen 1600 Volt. Nachdem die Kammereinstellung für die Maximalintensität bekannt war, wurde der Maximumausschlag fünf- bis zehnmal gemessen und hieraus der Mittelwert berechnet. Um die Einwirkung des Wolframbelags und eventueller zeitlicher Veränderungen der Strahlung zu eliminieren, wurde dabei, nach einer Messung der ersten Linie, die zweite Linie genommen, danach die erste usw. In der ersten Ordnung wurden dabei für die beiden Linien, unter Abzug der von der kontinuierlichen Strahlung verursachten Einwirkung, die Mittelwerte der Ausschläge 283 und 143 mm erhalten, woraus sich als Verhältnis der Intensitäten

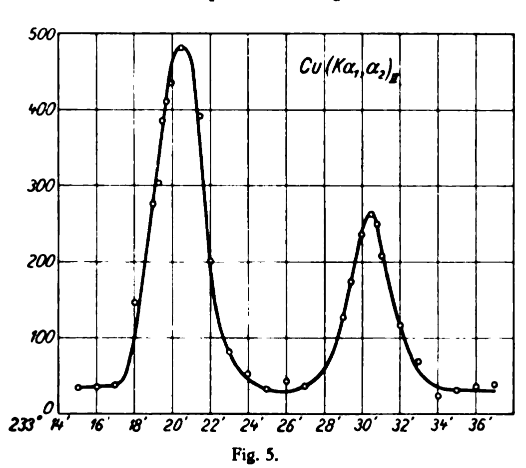


Fig. 5.

100 : 50,5 ergibt. In der zweiten Ordnung waren die entsprechenden Ziffern 445 und 227 mm, was das Verhältnis 100 : 51,0 ergibt. Diese Werte stimmen sehr gut mit früher ausgeführten Messungen in der

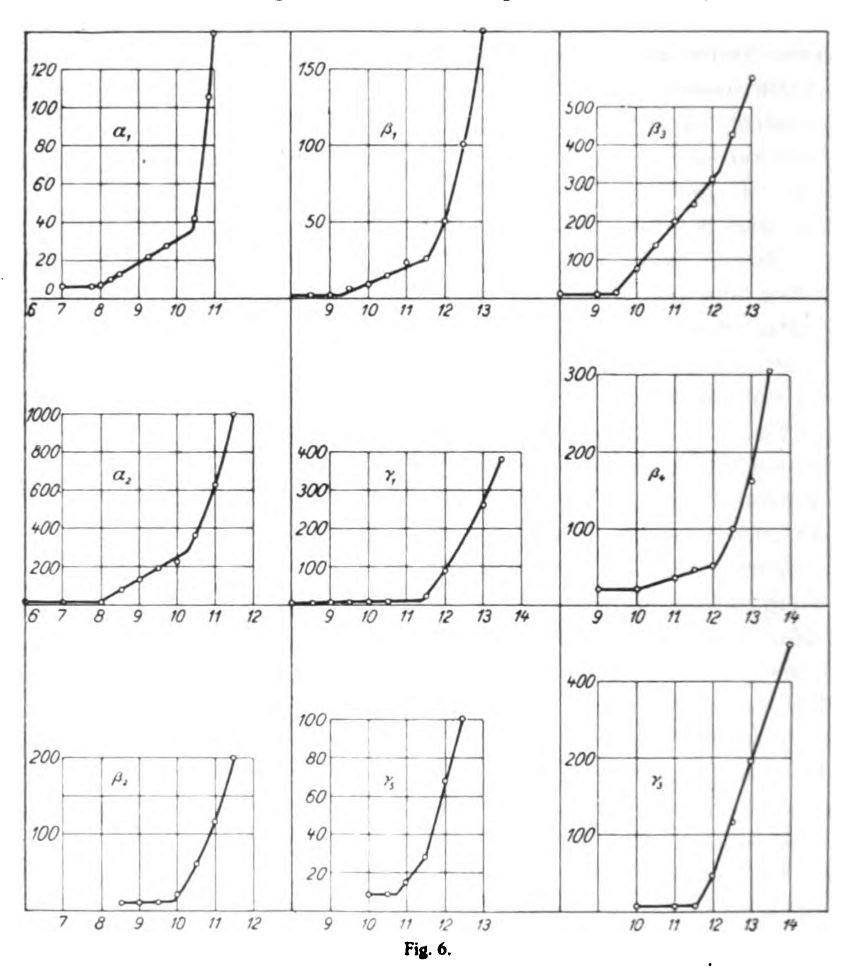


Fig. 6.

K-Reihe überein. Die beiden Linien liegen einander so nahe, daß die Korrektion für die Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten verschwindend ist.

Ergebnisse der Messungen von Linienintensitäten in den *L*-Reihen von Wolfram und Platin. Auf Grund ihrer großen Empfindlichkeit erwies sich die Methode als sehr geeignet, um Bestimmungen von Erregungsspannungen der Röntgenlinien auszuführen,

wobei man auch das Einsteinsche Gesetz für die kurzwellige Grenze des kontinuierlichen Spektrums verifizieren konnte. Dabei wurden Kristall und Spitzenkammer in Lagen festgehalten, die der fraglichen Linie entsprachen, die Spannung wurde stufenweise erhöht und die Elektrometerausschläge beobachtet. In den den Beobachtungen entsprechenden Kurven erhält man einen Knickpunkt sowohl bei der Spannung, welche dem Auftreten des kontinuierlichen Spektrums entspricht, als auch bei der Erregungsspannung der Linie. Um gute Ergebnisse zu liefern, muß natürlich die Antikathodenspannung sehr konstant sein, und man muß sie genau messen können. Das benutzte Voltmeter, dessen Ausschläge bis auf Zehntel Kilovolt abgelesen werden können, wurde in bezug auf seine Angaben kontrolliert. Fig. 6 gibt das Aussehen von neun bei Wolfram erhaltenen Erregungskurven. Die Schnittpunkte der als geradlinig betrachteten drei Kurventeile geben sowohl das Einsetzen der kontinuierlichen Strahlung als auch die Erregung der Linie in sehr guter Übereinstimmung mit der Formel $V = \frac{12{,}34\ \text{kV}}{\lambda\ \text{Å.-E.}}$, nach welcher die Erregungsspannungen der drei Liniengruppen 10,2, 11,5 und 12,1 kV sind. Diese drei verschiedenen Erregungsgrenzen der L-Linien sind früher sowohl von Webster und Clark[1]) als auch von Hoyt[2]) nachgewiesen worden.

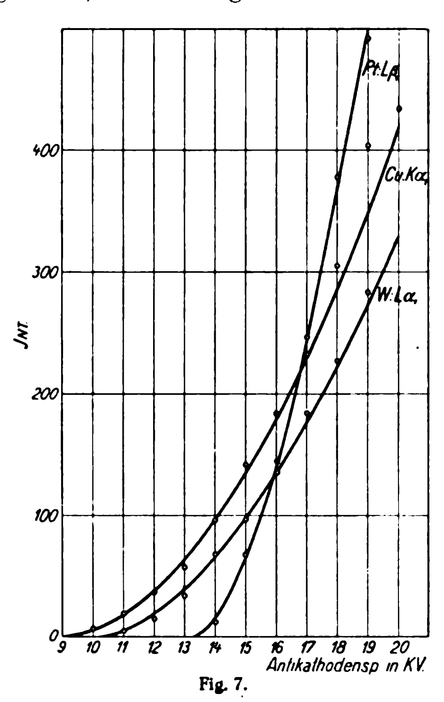


Fig. 7.

Weiter wurden einige Versuche angestellt, um bei konstantem Rohrstrom die Abhängigkeit der Linienintensität von der angelegten Spannung, die bis 20 kV gesteigert werden konnte, zu studieren. Um den durch die charakteristische Strahlung verursachten Ausschlag zu isolieren, muß der vom kontinuierlichen Spektrum verursachte Ausschlag abgezogen

---

[1]) Proc. Nat. Acad. 6, 26, 1920.

[2]) Ebenda, S. 639.

werden, nachdem seine Größe durch Extrapolation berechnet worden war. Für den Zusammenhang zwischen der Linienintensität und der angelegten Spannung haben Webster und Clark das Gesetz $J = C(V - V_0)^{3/2}$ gefunden, wenn V_0 die Erregungsspannung der Linie bedeutet. Davis[1]) hat theoretisch einen wesentlich komplizierteren Ausdruck dafür hergeleitet. Es zeigte sich aber, daß die erhaltenen Ausschläge in ihrer Abhängigkeit von der Spannung sehr gut mittels der Formel $J = C(V - V_0)^n$ dargestellt werden konnten, wenn der Exponent n zwischen 1,5 und 2 liegt. In der Fig. 7 sind drei solche Kurven eingezeichnet, mit den

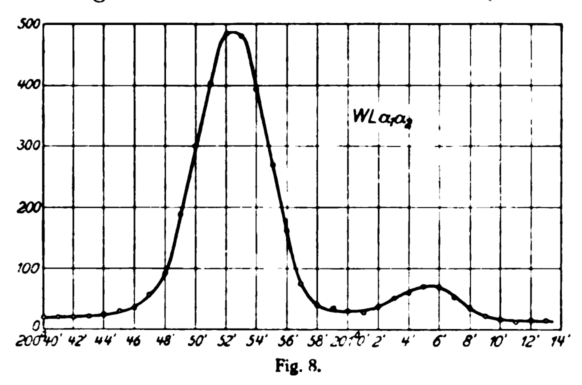


Fig. 8.

n-Werten 1,9 für Cu K_{α_1} und 1,7 für die L-Linien von Wolfram und Platin. Die Punkte entsprechen den bei diesen Linien abgelesenen Intensitäten. Diese Darstellung kann natürlich nur für niedrige Spannungen gelten, denn infolge der Absorption in der Antikathode wird bei höherer Spannung eine Maximalintensität der Linie bewirkt.

Bestimmungen von relativen Linienintensitäten in den L-Reihen von Wolfram und Platin wurden in derselben Weise angeordnet wie bei den oben erwähnten vorbereitenden Messungen des K_α-Dubletts des Kupfers. In den Fig. 8, 9 und 10 sind einige Versuchsreihen solcher Messungen graphisch dargestellt. Es muß darauf hingewiesen werden, daß, wenn von mit dieser Methode gemessenen Linienintensitäten gesprochen wird, man sie nicht in der Bedeutung von Strahlenenergie, sondern als Anzahl der Röntgenimpulse in der Sekunde zu nehmen hat.

In Fig. 10, die den stärksten W-$L\gamma$-Linien entspricht, tritt eine interessante Wirkung des gegenüber der Spitze befindlichen Platinbleches zutage. Bei der langwelligen Seite der Linie γ_2 ist eine starke Verminderung der durch die kontinuierliche Strahlung bewirkten Ausschläge

[1]) Phys. Rev. **11**, 433, 1918.

bemerkbar. Die in diesem Wellenlängenbereich liegende L_{III}-Kante von Platin gibt unmittelbar die Erklärung dieser Diskontinuität. Die Kammer reagiert also empfindlicher auf Strahlen, deren Wellenlänge an der kurzwelligen Seite der Kante liegt, als auf langwelligere Strahlen. Um aus

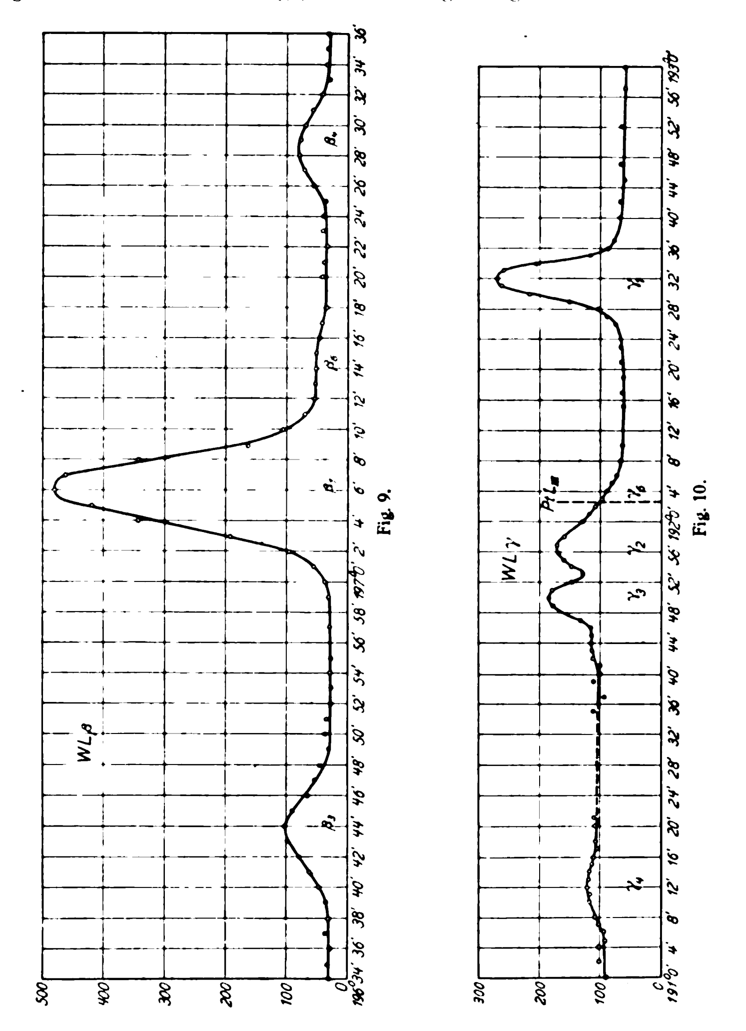


Fig. 9. Fig. 10.

dieser Messungsreihe die relativen Intensitäten von Linien an den verschiedenen Seiten dieser Kante zu vergleichen, kann man natürlich nicht direkt das Verhältnis der Höhen der Maximumpunkte über dem kontinuierlichen Spektrum nehmen. Wenn man aber die Ordinaten an der einen Seite der Kante mit einem solchen Faktor multipliziert, daß die

der Intensität des kontinuierlichen Spektrums entsprechenden Ordinaten an den beiden Seiten der Kante gleich werden, kann man die Höhen der Maximumpunkte als miteinander vergleichbar betrachten. Dabei wird die Annahme gemacht, daß die kontinuierliche Strahlung im ganzen Gebiet dieselbe Stärke hat. Um diesen Effekt zu verhindern, wurde das Platinblech durch Silber ersetzt, wobei die Wirkung ganz verschwand. Eine Wirkung der in diesem Wellenlängenbereich auch befindlichen L_{II}-Absorptionskante des Antikathodenmaterials Wolfram wurde nicht beobachtet.

Um die Ergebnisse der Messungen ziffernmäßig wiederzugeben, sind sie in Tabellen zusammengestellt. Die Vergleichungen von L_{α_1} und L_{α_2} bei Wolfram sind in Tabelle 4 enthalten; in der zweiten Spalte der Tabelle stehen die Mittelwerte der beobachteten Maximalausschläge, in der dritten die der durch die kontinuierliche Strahlung verursachten Ausschläge. H bezeichnet die korrigierte Höhe des Maximumpunktes über dem kontinuierlichen Spektrum. Die Intensitäten der Linien sind in Prozenten der stärksten Linie angegeben, welche Linienstärke also mit 100 bezeichnet wird. Die Stromstärke durch das Röntgenrohr betrug bei diesen Messungen 14,2 mA.

Tabelle 4.

W Linie	Ausschlag Max.	Ausschlag Kont.	H korr.	Intensität	Spannung kV
α_1	471	19	463	100	16
α_2	71	16	55	11,6	
α_1	460	15	456	100	16
α_2	71	15	56	12,3	
α_1	327	14	318	100	16
α_2	51	13	38	11,9	
α_1	383	13	376	100	16
α_2	52	13	39	10,3	
α_1	348	9	349	100	20
α_2	47	8	39	11,2	
α_1	396	14	389	100	20
α_2	57	14	43	11,1	
α_1	378	14	371	100	20
α_2	54	14	40	10,8	

Als Mittelwert für die Intensität von L_{α_2} ergibt sich hieraus 11,3.

Die nächste Tabelle 5 enthält Vergleichungen der übrigen stärkeren Linien α_1, β_1, β_2 und γ_1. Bei diesen und allen folgenden Messungen betrug die Antikathodenspannung 20 kV und die Stromstärke 14,2 mA.

Tabelle 5. Spannung 20 kV, Stromstärke 14,2 mA.

W Linie	Ausschlag Max.	Ausschlag Kont.	H korr.	Intensität
α_1	327	14	318	100
β_1	168	15	155	50,3
α_1	383	13	376	100
β_1	194	15	181	48,1
α_1	396	14	390	100
β_1	194	10	197	48,0
β_2	100	9	92	23,6
α_1	306	9	302	100
β_1	149	10	141	46,7
β_2	83	10	73	24,1
γ_1	40	9	31	10,3
α_1	374	11	371	100
γ_1	42	9	33	8,9
α_1	308	14	298	100
γ_1	41	11	30	10,1
β_1	360	33	336	100
β_2	219	34	190	56,6

Die Bestimmungen der Intensitäten der schwächeren Linien, β_3, β_4, γ_2 usw., im Verhältnis zu einer stärkeren benachbarten Linie sind in Tabelle 6 zusammengestellt, wo die erhaltenen Intensitäten in Prozenten der stärksten Linie angegeben sind.

Wenn man schließlich alle beobachteten Intensitäten in Prozenten von α_1 angibt, erhält man für die Linien folgende Zahlen:

	α_1 100	α_2 11,3	l 2,4	η 1,1			
β_1 48,4	β_2 25,0	β_3 6,97	β_4 4,26	β_5 0,2	β_6 1,2	β_9 0,6	β_{10} 0,6
γ_1 9,77	γ_2 1,42	γ_3 1,93	γ_4 0,58	γ_5 0,43	γ_6 0,27		

Die erhaltenen Werte der sehr schwachen Linien β_5, β_9, β_{10}, γ_5 und γ_6 sind sehr unsicher und sind daher nur Schätzungen ihrer Größenordnung.

Auf Grund der großen Veränderlichkeit der Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen im fraglichen Wellenlängengebiet muß man dann diese beobachteten Verhältnisse wegen der Einwirkung der Absorption in Luft und Aluminium korrigieren. Als Bedeckung für die Spektrographenspalte diente bei diesen Messungen eine Al-Folie von der Dicke 0,012 mm, und der Kammerspalt war mit einer gleichartigen Folie bedeckt.

Der Weg der Strahlen in atmosphärischer Luft betrug 31 cm. Um diese Korrektion auszuführen, hat man also jede der beobachteten Intensitäten mit dem Faktor

$$e^{31(\mu - \mu_\alpha) + 0,0024(\mu' - \mu'_\alpha)}$$

zu multiplizieren, wenn man fortdauernd die Intensität von α_1 mit 100 bezeichnet. μ und μ' bedeuten dabei die bekannten Absorptionskoeffizienten der fraglichen Linie in Luft und Al, μ_{α_1} und μ'_{α_1} dieselben Koeffizienten der Linie α_1. Die in dieser Weise korrigierten Zahlen entsprechen der Intensitätsverteilung, unmittelbar nachdem die Strahlen die Antikathode verlassen haben.

Tabelle 6. Spannung 20 kV, Stromstärke 14,2 mA.

W Linie	Ausschlag		H korr.	Intensität
	Max.	Kont.		
α_2	646	133	537	100
l	197	82	117	21,8
α_2	547	118	449	100
η	147	104	44	9,8
l	170	77	94	20,8
β_1	488	30	475	100
β_3	101	31	70	14,7
β_4	73	30	43	9,0
β_6	42	30	12	2,5
β_1	455	37	430	100
β_3	96	35	61	14,2
β_4	72	35	37	8,6
β_2	490	61	441	100
β_5	65	61	4	0,9
β_9	71	61	10	2,3
β_{10}	71	61	10	2,3
γ_1	485	110	382	100
γ_3	185	110	76	19,9
γ_2	167	110	58	15,2
γ_4	124	103	21	5,5
γ_5	128	110	18	4,4
γ_1	206	51	156	100
γ_3	83	52	31	19,9
γ_2	74	51	23	14,7
γ_1	336	60	282	100
γ_3	117	59	58	20,6
γ_2	105	60	45	15,9
γ_6	69	61	8	2,8
γ_1	470	80	397	100
γ_3	163	90	74	18,6
γ_2	137	90	48	12,1
γ_4	130	105	25	6,3

Für die aus der Antikathode kommende Anzahl von Lichtquanten mit einer bestimmten Frequenz kann man den Ausdruck

$$C \,.\, N \,.\, E_\nu F\,(V,\, V_0,\, \varkappa,\, b)$$

ansetzen. Hier bedeutet N die Zahl der in der Sekunde auf die Antikathode auftreffenden Elektronen, und E_ν ist der Bruchteil der Anzahl angeregter Atome, welche gerade Strahlung von der Frequenz ν emittieren. V_0 bedeutet die Erregungsspannung und $\varkappa$ den Absorptionskoeffizienten des Antikathodenmaterials für die betreffende Strahlung, b ist die für das Antikathodenmaterial charakteristische Thomson-Whiddingtonsche Konstante, welche seine Bremskraft für Kathodenstrahlen angibt. Die Aufgabe relativer Intensitätsmessungen ist, die relative Größe der Faktoren E_ν zu bestimmen, welche also die Häufigkeit der verschiedenen Elektronensprünge angeben und wahrscheinlich für jedes Atom konstant sind.

Das beobachtete Intensitätsverhältnis zwischen zwei Linien mit verschiedenen Erregungsspannungen ist also von der angelegten Antikathodenspannung abhängig. Nur wenn diese Spannung unendlich wächst, nähert sich das Verhältnis einem konstanten Wert. Um diesen berechnen zu können, muß man also die Kenntnis der Funktion F haben und die beobachteten Intensitäten durch $F\,(V,\, V_0,\, \varkappa,\, b)$ dividieren. Für die Funktion F hat Davis, zwar von ganz schematischen Betrachtungen ausgehend, einen mit den Beobachtungen doch gut übereinstimmenden Ausdruck hergeleitet. In diesem kommt ein nicht auswertbares Integral vor, aber für niedrige Spannungen kann man eine Reihenentwicklung nach Potenzen von $\varkappa/b$ benutzen mit den Koeffizienten als Polynomen in V und V_0, wobei der von $\varkappa/b$ unabhängige Term $(V - V_0)^2$ wird. Die von $\varkappa/b$ abhängigen Glieder sind für die bei diesen Messungen benutzte Spannung ganz klein, wenn man einen wahrscheinlichen Wert des nicht näher bekannten Koeffizienten b annimmt. Da außerdem keine von der Antikathode herrührende L-Absorptionskante bemerkbar war, habe ich die Einwirkung der Wellenlängenabhängigkeit des Koeffizienten $\varkappa$ vernachlässigt. Für die Funktion F habe ich nicht den von Davis gegebenen Ausdruck benutzt, sondern $(V - V_0)^{1,7}$, welcher ja den von mir erhaltenen Intensitätsspannungskurven gut entspricht.

Wenn man die Intensität von α_1 fortdauernd gleich 100 setzt, muß man also die gefundenen Intensitätszahlen, die nicht zur Kante $L_{\rm III}$ gehören, noch mit einem Faktor $\left(\frac{V - V_0^{\rm III}}{V - V_0}\right)^{1,7}$ multiplizieren. In Tabelle 7 sind sowohl die Korrektionsfaktoren für Absorption als auch diese letzt-

erwähnten Faktoren und in der letzten Spalte die erhaltenen relativen Werte der Größen E_ν angegeben. Die Absorptionskoeffizienten sind durch Interpolation aus Siegbahns „The Spectroscopy of X-Rays" gewonnen.

Tabelle 7.

W Linie	$\frac{\mu-\mu_\alpha}{\varrho}$ Luft	Al	Korr.-Fakt. für Absorption	$\left(\frac{V-V_0^{III}}{V-V_0}\right)^{1,7}$	E_ν
l	3,4	27	1,35	1	3,2
α_2	0,3	2	1,02	1	11,5
α_1	0	0	1	1	100
η	— 0,7	— 5	0,94	1,27	1,3
β_4	— 2,3	— 12	0,85	1,44	5,2
β_6	— 2,4	— 12	0,85	1	1,0
β_1	— 2,6	— 13	0,84	1,27	51,8
β_3	— 2,7	— 15	0,82	1,44	8,2
β_2	— 3,1	— 16	0,81	1	20,0
β_{10}	— 3,5	— 17	0,79	1,44	0,7
β_9	— 3,5	— 18	0,79	1,44	0,7
β_5	— 3,5	— 17	0,79	1	0,2
γ_5	— 4,2	— 21	0,75	1,27	0,41
γ_1	— 4,5	— 23	0,73	1,27	9,1
γ_6	— 4,5	— 23	0,73	1,27	0,3
γ_2	— 4,8	— 24	0,72	1,44	1,48
γ_3	— 4,8	— 24	0,72	1,44	2,01
γ_4	— 5,2	— 26	0,71	1,44	0,59

Auch wurden einige Messungen der stärksten Linien mit Platin als Antikathodenmaterial ausgeführt. Als solches diente dabei einigemal ganz dünnes Platinblech, welches infolge der Wärmeentwicklung beim

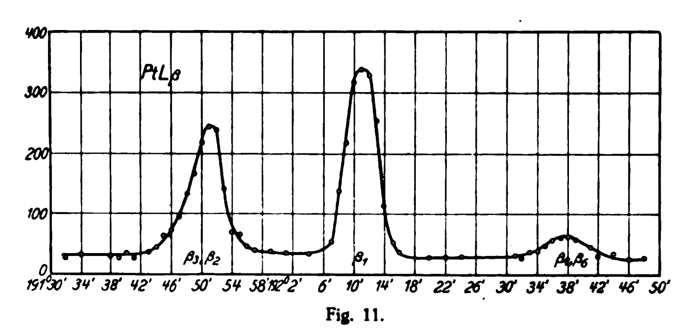


Fig. 11.

Anprallen der Elektronen oft schmolz. Unter solchen Umständen wurde während einiger Minuten eine drei- bis viermal vergrößerte Intensität beobachtet. Um den Wolframbelag zu vermeiden, wurde hierbei als Glühkathode ein mit Calciumoxyd präparierter Platinfaden benutzt. Das

erwähnte, der Spitze gegenüberliegende Platinblech war natürlich bei diesen Messungen nicht zweckmäßig, sondern wurde mit einem Silberblech vertauscht. Einige der L-Linien des Platins, darunter β_2 und β_3, liegen so nahe zusammen, daß sie nicht voneinander isoliert werden können, und da in solchen Fällen die Linienbreiten verschieden sind, kann man nicht die Maximalhöhe über dem kontinuierlichen Spektrum als ein Maß der Intensität betrachten, sondern muß mit den entsprechenden Flächen rechnen. Fig. 11 gibt eine graphische Darstellung einer Messungsreihe der Pt-Linien β_1, $\beta_{2,3}$ und β_4, und die Tabelle 8 enthält einen Abriß der

Tabelle 8. Spannung 20 kV, Stromstärke 14,2 mA.

Pt Linie	Ausschlag Max.	Ausschlag Kont.	H korr.	Intensität
α_1	455	28	436	100
α_2	76	26	50	11,4
α_1	450	90	367	100
α_2	125	86	39	10,6
α_1	1100	90	1037	100
α_2	203	77	128	12,3
α_2	276	88	194	100
l	103	52	51	26,3
η	60	42	18	9,3
α_1	449	28	430	100
β_1	196	30	168	39,1
β_1	321	30	300	100
γ_1	94	26	69	23
β_1				100
$\beta_{2,3}$				79,8
$\beta_{4,6}$				12,9

Tabelle 9.

Pt Linie	Beobachtete Intensität	$\frac{\mu-\mu_\alpha}{\varrho}$ Luft	$\frac{\mu-\mu_\alpha}{\varrho}$ Al	Korr.-Fakt. für Absorption	$\left(\frac{V-V_0^{III}}{V-V_0}\right)^{1,7}$	E_ν
l	3,0	2,0	16	1,14	1	3,4
α_2	11,4	0,1	0,3	1	1	11,4
α_1	100	0	0	1	1	100
η	1,1	— 0,7	— 4	0,96	1,46	1,5
β_4	5,0 (} β_4, β_6)	— 1,9	— 9	0,91	1,72	(5,2)
β_6		— 1,9	— 9	0,91	1	1,5
β_1	39,1	— 2,1	— 11	0,89	1,46	50,8
β_3	31,2 (} β_3, β_2)	— 2,3	— 11	0,88	1,72	(8,2)
β_2		— 2,3	— 11	0,88	1	22,7
γ_1	9,0	— 3,6	— 13	0,84	1,46	11,1

erhaltenen Ziffern. In Tabelle 9 sind schließlich die Korrektionsfaktoren für Absorption und Verschiedenheit der Erregungsspannungen enthalten. Bei Messungen der Pt-Linien war der Kammerspalt mit einer Folie aus

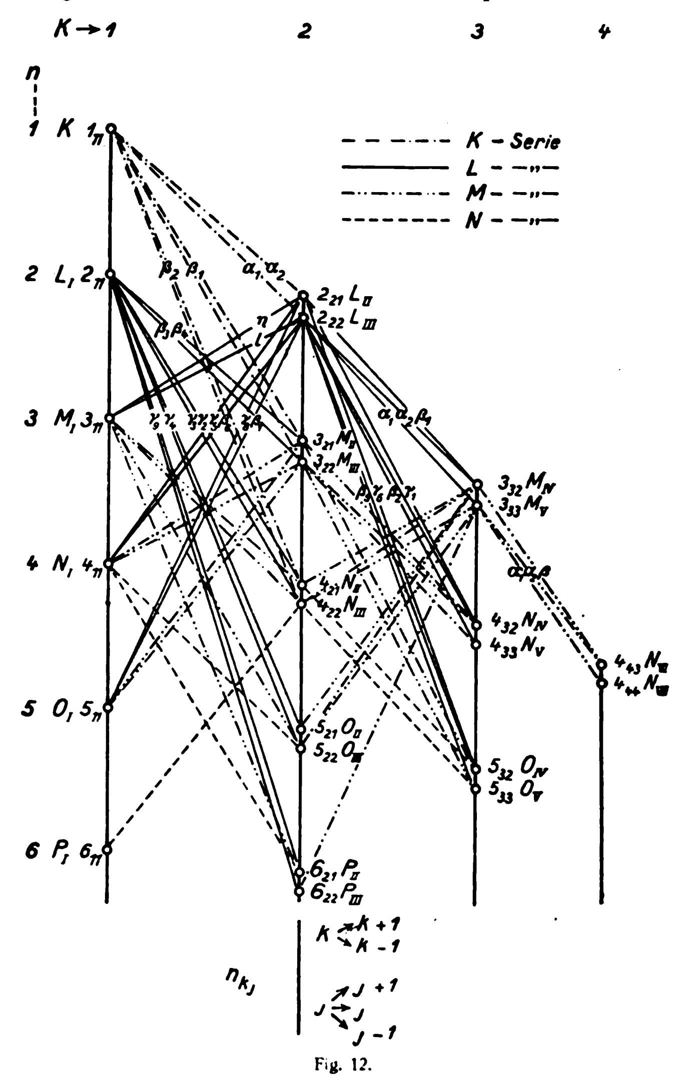


Fig. 12.

Goldschlägerhaut bedeckt, so daß man nur mit einer Al-Absorptionsschicht von 0,012 mm zu rechnen hat. Nach dem Einsteinschen Gesetz hat man für die L-Linien des Platins die Erregungsspannungen 11,5, 13,2 und 13,9 kV, und mit diesen Werten ist die zweite Korrektion durch-

geführt. Um die Intensitäten der zusammenfallenden Linien voneinander zu trennen, sind für β_3 und β_4 dieselben Werte der „beobachteten Intensitäten" berechnet, um β_2 und β_6 zu isolieren. Selbstverständlich veranlaßt dieses Verfahren Unsicherheiten in den resultierenden E-Werten für β_2 und β_6.

Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Intensitäten in optischen Spektren der Alkalimetalle. Betreffs der Resultate in den optischen Spektren und der daraus hergeleiteten Intensitätsregeln verweise ich auf Dorgelos obenerwähnten zusammenfassenden Bericht in der Physikalischen Zeitschrift, wo er auch die Intensitäten der Röntgenstrahlen betrachtet und die den Röntgenniveaus entsprechenden optischen Terme angibt. Um eine Übersicht der den verschiedenen Röntgenlinien entsprechenden Anfangs- und Endniveaus zu geben, ist in Fig. 12 das bekannte Landésche Niveauschema reproduziert, in dem auch die die verschiedenen Niveaus charakterisierenden Quantenzahlen angegeben sind.

Daß das in der K-Reihe gemessene Intensitätsverhältnis 2 : 1 bei K_{α_1} und K_{α_2} in Übereinstimmung mit den Intensitätsregeln von Ornstein, Burger und Dorgelo steht, ist früher bereits bemerkt worden. Von den gemessenen L-Linien betrachten wir zuerst das „zusammengesetzte Dublett" α_1, α_2, β_1, für welches man nach den Intensitätsregeln 9 : 1 : 5 zu erwarten hat. Aus den Messungen ergibt sich:

$$\text{bei W} \quad \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 = 9 : 1{,}0 : 4{,}7,$$

$$\text{bei Pt} \quad \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 = 9 : 1{,}0 : 4{,}6.$$

Ein analog zusammengesetztes Dublett bilden β_2 und γ_1, aber die beiden Komponenten der ersteren Linie fallen zusammen. Nach den Regeln würde hier das Intensitätsverhältnis 2 : 1 sein. Die Messungen geben:

$$\text{bei W} \quad \beta_2 : \gamma_1 = 2 : 0{,}91,$$

$$\text{bei Pt} \quad \beta_2 : \gamma_1 = 2 : 0{,}98.$$

Bei diesen der diffusen Nebenserie entsprechenden Dubletts ist die Analogie mit dem optischen Spektrum sehr deutlich. Die Abweichung der Stärke der Linie β_1 um ungefähr 10 Proz. von der erwarteten Intensität liegt wahrscheinlich innerhalb der Fehlergrenzen.

Von den übrigen Linien mit denselben Endniveaus wie diese sind l und η nebst β_6 und γ_5 gemessen, bei welchen beiden Dubletts man dasselbe Intensitätsverhältnis 2 : 1 zu erwarten hat. Das Ergebnis ist:

$$\text{bei W} \quad l : \eta = 2 : 0{,}81,$$

$$\text{bei Pt} \quad l : \eta = 2 : 0{,}88.$$

und die unsichere Schätzung von β_6 und γ_5 bei W gibt:

$$\beta_6 : \gamma_5 = 2 : 0{,}82.$$

Bei allen diesen Dubletts ist die schwächere Komponente zu schwach. Das entgegengesetzte Verhältnis hat man bei den Dubletts, bei welchen die Elektronen von verschiedenen Anfangsniveaus in ein einfaches Endniveau, ähnlich wie in der K-Reihe, übergehen. Die inneren Quantenzahlen der Anfangsbahnen sind hier 2 und 1, und darum sollte man dies Intensitätsverhältnis erwarten. Bei Wolfram erhält man aber:

$$\beta_3 : \beta_4 = 8{,}2 : 5{,}2 = 3 : 1{,}90,$$
$$\gamma_3 : \gamma_2 = 2{,}01 : 1{,}48 = 4 : 2{,}95.$$

Bei Pt sind ja diese Linien nicht von anderen isoliert und können darum kaum mit genügender Genauigkeit gemessen werden. Die Stärken der letzterwähnten Linien stimmen gut mit den Messungen von Duane und Patterson überein, nach welchen

$$\beta_3 : \beta_4 = 15 : 9 = 3 : 1{,}8,$$
$$\gamma_3 : \gamma_2 = 9 : 7 = 4 : 3{,}1$$

ist. Diese Werte sind nicht wegen der bei ihren Versuchsanordnungen sicher nicht unbedeutenden Absorption korrigiert. Durch Anbringung einer solchen Korrektion würde β_4 im Verhältnis zu β_3 stärker werden. Coster hat auch die visuelle Beobachtung gemacht, daß die Intensitäten der Komponenten dieser Dubletts mit wachsender Ordnungszahl der Elemente weniger verschieden werden. Bei Elementen mit niedriger Atomnummer stehen sie wahrscheinlich im Verhältnis 2 : 1. Obgleich also bei diesen Dubletts die gefundenen Intensitätsverhältnisse der Komponente nicht den auf optischem Gebiet gültigen Regeln gehorchen werden, ist es doch sehr bemerkenswert, daß sie nach diesen Messungen beide sehr nahe ganzzahlig befunden sind. Die auf optischem Gebiet diesen Röntgendubletts entsprechenden sogenannten Kombinationslinien liegen im Ultrarot; ihre Wellenlängen sind von Paschen[1]) bei Natrium und Kalium gemessen, der auch Schätzungen ihrer Intensität gemacht hat. nach welchen die stärkere Komponente etwa doppelt so stark als die andere zu sein scheint.

Die Analogie mit dem optischen Spektrum scheint also ganz gut für Linien zu gelten, die in L_{III} und L_{II} ihre Endniveaus haben, nicht aber für die, welche in L_I enden. Bei den ersterwähnten Dubletts scheint jedoch immer die kurzwelligere Komponente schwach zu sein, um ganz

[1]) Ann. d. Phys. 27, 537, 1908.

mit den Regeln übereinzustimmen; und wenn man wegen der Absorption in der Antikathode und im Kristall korrigiert hätte, würde diese Abweichung ein wenig größer sein. Es ist auch denkbar, daß die Intensitätsregeln nicht mit derselben Genauigkeit auf dem Röntgengebiet gelten wie im optischen Spektrum. Wie Stoner[1]) bemerkt, würden Störungen verursacht werden können durch Elektronengruppen. die zwischen Anfangs- und Endniveau liegen.

Eine wichtige Frage, deren experimentelle Beantwortung sehr genaue Messungen erfordert, ist, ob die Intensitätsregeln für die Energie der Strahlen oder für die Anzahl von Lichtquanten gelten. Falls die Regeln auf dem Röntgengebiet auch wirklich exakt gelten, würden vielleicht genaue Messungen mit der benutzten Methode diese Frage beantworten können, weil die Lichtquanten dabei gezählt werden. Werden die erhaltenen Intensitätszahlen mit der entsprechenden Schwingungszahl multipliziert, so erhält man für die relativen Strahlenenergien folgende Zahlen:

$$\text{bei W} \quad \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 = 9 : 1{,}0 : 5{,}4,$$
$$\beta_2 : \gamma_1 = 2 : 1{,}0,$$
$$l : \eta = 2 : 0{,}96,$$
$$\text{bei Pt} \quad \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 = 9 : 1{,}0 : 5{,}4,$$
$$\beta_2 : \gamma_1 = 2 : 1{,}1,$$
$$l : \eta = 2 : 1{,}1.$$

Die Zahlen für l und η sind zwar hierdurch in nähere Übereinstimmung mit den Regeln gebracht, aber speziell β_1 ist zu stark geworden. Die Messungen und übrigen Reduktionen haben jedoch nicht die erforderliche Genauigkeit, um die Frage endgültig zu beantworten. Die Messungen im optischen Gebiet haben darüber keine sicheren Aufschlüsse geben können, weil die Wellenlängendifferenzen der gemessenen Multipletts im allgemeinen zu klein sind. Theoretische Gründe sprechen jedoch stark für die Ansicht, daß die Regeln für Lichtquanten gelten, und von verschiedenen Seiten sind Versuche gemacht, die Regeln zu verallgemeinern und zu deuten unter der Voraussetzung, daß man mit Intensität die Anzahl von Lichtquanten in der Zeiteinheit meint.

Fortgesetzte und wenn möglich genauere Messungen mit Anwendung der Geigerkammer können wahrscheinlich Aufschluß sowohl über diese Frage, als auch über die vielen anderen aktuellen Probleme der Röntgenstrahlenintensitäten geben.

---

[1]) Phil. Mag. **48**, 719, 1924.

Zusammenfassung.

1. Eine Versuchsanordnung wird beschrieben, bei welcher die Geigerkammer als Zähler von Röntgenimpulsen benutzt wird und die in dieser bei den Entladungen übergehenden Elektrizitätsmengen aufgesammelt werden, wodurch eine bequeme Beobachtung der relativen Anzahl gezählter Impulse ermöglicht ist.

2. Durch Vorversuche wird gezeigt, daß die Methode für quantitative Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen geeignet ist.

3. Es sind Versuche über die Erregungsspannungen einiger L-Linien von Wolfram angestellt, wobei die Einteilung der Linien in drei Gruppen mit verschiedenen Erregungsspannungen bestätigt wird.

4. Für Spannungen bis 20 kV scheinen einige gemessene Linienintensitäten der L-Reihe in ihrer Abhängigkeit von der Spannung dem Gesetz $J = C(V - V_0)^{1,7}$ zu gehorchen.

5. Bestimmungen von relativen Intensitäten einer Anzahl von L-Linien von Wolfram und Platin sind gemacht.

6. Die dabei erhaltenen Resultate sind mit den von Ornstein, Burger und Dorgelo gefundenen, in optischen Spektren der Alkalimetalle geltenden Intensitätsregeln verglichen. Es zeigt sich dabei, daß diese Regeln für Röntgenlinien, die in L_{III} und L_{II} ihre Endniveaus haben, innerhalb der Fehlergrenze gelten, jedoch nicht für die Linien, welche in L_I ihre Endniveaus haben.

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Upsala ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn meinen ergebensten Dank aussprechen sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse für dieselbe, als auch für die Überlassung der benötigten Hilfsmittel. Auch Herrn stud. D. Borg, der mich bei den Messungen unterstützt hat, bin ich viel Dank schuldig.

Upsala, den 25. Januar 1926.

Nachtrag. Nachdem das Vorstehende geschrieben wurde, habe ich Kenntnis der von Allison und Armstrong [1]) mittels der gewöhnlichen Ionisationsmethode ausgeführten Intensitätsmessungen in der L-Reihe von Wolfram erhalten. Diese beiden Forscher, welche also die oben erwähnten Versuche von Duane und Patterson wiederholt haben, haben mit größerer Strahlungsenergie gearbeitet und haben auch deshalb

[1]) Phys. Rev. 26, 714, 1925.

viele der schwächeren Linien messen können. Ihre Resultate sind jedoch mit den meinigen nicht ganz vergleichbar, da die Antikathodenspannung bei ihnen wesentlich höher, ungefähr 31 kV war. In den meisten Fällen stimmen sie ziemlich gut überein. Betreffs des Intensitätsverhältnisses $\beta_3 : \beta_4$ sind jedoch die Ergebnisse merklich verschieden, indem ich ja ungefähr 3 : 2 (3 : 1,9) erhalten habe, während nach Allison und Armstrong das Verhältnis 2 : 1 (15 : 7,7) ist. Ihre Werte sind aber gar nicht wegen der Absorption korrigiert, welche, wie sie selbst bemerken, sicher groß, speziell in der Antikathode, war, und es ist klar, daß dies nicht unwesentlich auf ihre Werte eingewirkt hat. Die L_{III}-Absorptionskante des Antikathodenmaterials trat nämlich in ihren Kurven sehr stark hervor, und eine Vorstellung der quantitativen Einwirkung der totalen Absorption erhält man aus ihrer Angabe, daß beim Vergleich von β_1 und α_1 die letztere Linie etwas schwächer als die erstere gefunden wurde. Nach meinen Versuchen, wobei die Absorption sicher viel kleiner war, hat ja β_1 kaum die halbe Intensität von α_1. Die Wellenlängendifferenz zwischen α_1 und β_1 ist 194 und zwischen β_4 und β_3 39 X-E. Die bei ihren Versuchen bestehende Verschiedenheit des Korrektionsfaktors für Absorption bei den letzten Linien dürfte man darum auf bis ungefähr 20 Proz. desselben schätzen können, und durch Anbringen einer solchen Korrektion würde eine bessere Übereinstimmung mit meinen Resultaten erzielt werden. Ein anderer Unterschied zwischen ihren und meinen Resultaten, welcher nicht ganz auf Grund der Absorption erklärt werden kann, gibt das Verhältnis $\gamma_3 : \gamma_2$, für welches ich den Wert 1,36 und sie 1,59 erhalten haben.

Auf Grund der großen Absorption haben auch Allison und Armstrong keine Vergleichung der Intensitäten von Linien der α-Gruppe mit denen in der β- oder γ-Gruppe vorgenommen. Diese starke Absorption in der Antikathode wird natürlich teilweise durch die von ihnen benutzte hohe Spannung erklärt, aber falls die von der Antikathode ausgehenden Strahlen mit dieser einen kleinen Winkel gebildet haben, dürfte die Ursache zum großen Teil hierin liegen. (Vgl. Kettmanns oben zitierte Arbeit.)

Weiter haben neulich Nishina und Ray[1]) eine vorläufige Mitteilung über ihre mittels der photographischen Methoden ausgeführten Messungen der relativen Intensitäten der W-L-Linien α_1, α_2 und β_1 veröffentlicht. Ihr Resultat ist $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_2 = 100 : 10 : 43$. Dieses Ergebnis ist bei der-

---

[1]) Nature Febr. 1926.

selben Antikathodenspannung, 20 kV, wie bei meinen Messungen erhalten, aber die Spannung war bei ihnen nicht konstant, sondern Wechselspannung, welche sicher nicht dasselbe Intensitätsverhältnis wie konstante Spannung gibt. Bei der Reduktion der beobachteten Intensitäten wegen der Verschiedenheit der Erregungsspannungen haben Nishina-Ray eine von Rosseland ohne Berücksichtigung der Antikathodenabsorption theoretisch hergeleitete Formel: $J = \frac{C\nu}{k}\left(\frac{V - V_0}{V_0} - \log \frac{V}{V_0}\right)$ benutzt, k bedeutet die Thomson-Whiddingtonsche Konstante. Es zeigt sich, daß meine Messungen der Intensitätsspannung auch durch dies Gesetz sehr gut wiedergegeben werden können. Wenn man aber in meinem Falle dies Gesetz der Reduktion der Anzahl von Quanten zugrunde legt, wird der Faktor, womit man die Intensitäten der W-Linien, welche in den L_{II}-Niveaus enden, zu multiplizieren hat, 1,51. Das von mir empirisch gefundene Gesetz gibt den Korrektionsfaktor 1,26. Bei Benutzung der Rosselandschen Formel für diese Reduktion würden darum die von mir erhaltenen Endwerte der E_ν-Faktoren bei W in Tabelle 9 ungefähr 20 Proz. größer werden. Die entsprechenden Werte bei Pt würden 25 Proz. größer werden. Die aus meinen Messungen resultierenden Werte für die Linien β_1, γ_1 und η waren ja sämtlich zu klein, um ganz in Übereinstimmung mit den Intensitätsregeln zu sein, aber bei Benutzung des letzterwähnten Gesetzes werden die Endwerte dieser Linienstärken im allgemeinen zu groß. Um sichere Aufschlüsse über die Größe dieser Korrektion zu geben, ist aber die Abhängigkeit der Linienintensität von der Spannung und Antikathodenabsorption noch nicht, weder theoretisch noch experimentell, genügend untersucht.

Größenverteilung in dispersen Systemen.

Von **A. Gyemant** in Berlin.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926.)

Untersuchung über den Mechanismus der Verteilung der dispergierten Teilchen auf die verschiedenen Größen und über die die Verteilung bestimmenden Faktoren.

§ 1. In dispersen Systemen wirkt die Grenzflächenspannung zwischen disperser und dispergierender Phase im Sinne einer Vereinigung der Teilchen, die elektrische Ladung und die Solvatation im Sinne einer Zerteilung. Beide Momente halten sich das Gleichgewicht, falls das System stabil ist. Je mehr die zerteilenden Faktoren über die vereinigenden überwiegen, um so feiner der Dispersitätsgrad. Die Größe der Teilchen ist demnach eine Funktion der drei genannten Faktoren.

Im folgenden wird versucht, diesen Zusammenhang mathematisch abzuleiten. Vor einiger Zeit versuchte ich eine Art statischer Ableitung [1]). Der Ausdruck der potentiellen Energie als Funktion des Teilchenradius, nach demselben variiert und Null gesetzt, ergab den gesuchten Zusammenhang. Eine Tatsache erweckte aber schon damals Zweifel an der Allgemeingültigkeit dieser Darstellung, daß nämlich die dispersen Systeme nicht gleichmäßig, sondern meist polydispers sind: die Teilchen ordnen sich verhältnismäßig steil um einen bestimmten Mittelwert. Die bestimmenden Faktoren, so insbesondere auch die Flächenladung sind aber — wie experimentell bekannt — für alle Größen gleich. Daraus folgt schon, daß der Radius keine eindeutige Funktion jener Faktoren sein kann.

In der Suche nach dem Mangel im obigen Gedankengang ergab sich nun folgender: Die statische Ableitung setzt Reversibilität des Vorganges voraus, sie hat nur dann einen Sinn, wenn das Gleichgewicht von beiden Seiten her erreicht werden kann. Nun werden die Kolloide häufig gerade in reversible und irreversible eingeteilt. In die erste Gruppe gehören aber nur jene Stoffe, die nur infolge ihres hochmolekularen Baues kolloid sind, von einer zweiten Phase kann hier also nicht wohl die Rede sein. Bei solchen ist die erwähnte Ableitung berechtigt. Bei den irreversiblen Solen jedoch steht es außer Zweifel, daß jede Dispersitätsverminderung mit Abnahme der freien Energie einhergeht. Ein sich selbst überlassenes Sol wird mit der Zeit höchstens gröber. Eine Zerteilung durch bloße

[1]) Gyemant, Grundzüge der Kolloidphysik, S. 40 ff. Braunschweig, Sammlung Vieweg, 1925.



Ladungserhöhung, sogenanntes Peptisieren, erfolgt nur unter besonders günstigen Bedingungen ohne äußeres mechanisches Zutun und, wie mikroskopisch nachgewiesen, auch nur dann, wenn vorhin keine Vereinigung der Teilchen, höchstens ein Haftenbleiben aneinander stattfand. Damit soll nicht etwa jede Möglichkeit einer Zerteilung durch bloße Ladungsänderung abgelehnt, nur festgestellt werden, daß ihr eine untergeordnete Bedeutung zukommt. In noch viel höherem Maße gilt das Gesagte für Suspensionen und Emulsionen. Alle stabilen dispersen Systeme (im strengeren Sinne) entstehen daher aus noch disperseren. Entweder ist dieses letztere tatsächlich der Ausgangspunkt (z. B. echte Lösungen) oder aber es wird durch mechanisches Zerteilen ein solches künstlich hergestellt (elektrische Zerstäubung, Kolloidmühle usw.). Dem Vorgang der Dispergierung wird man hier durch besondere Anfangsbedingungen gerecht. Das, was weiterhin vor sich geht und einer theoretischen Untersuchung zugänglich ist, ist die Vereinigung der Teilchen. Dieselbe wird so lange stattfinden, bis eine relative Gleichgewichtslage eintritt, welche von den eingangs erwähnten Faktoren abhängt.

Somit handelt es sich um die dynamische Fragestellung nach der Aggregierung einer gegebenen, weitgehend dispersen Verteilung. Jedoch verläuft der Vorgang nicht wie bei der analogen Betrachtung von Smoluchowski[1]) bis zur vollständigen Koagulation, hört vielmehr an einem bestimmten Punkt auf. Dies ist nur so möglich, daß die fortab stattfindenden Zusammenstöße unwirksam sind, während bei der Koagulation alle zur Verschmelzung führen. Es erhebt sich hiermit die Frage nach dem Kriterium der Wirksamkeit eines Zusammenstoßes. Ist dieses bekannt, so wird es möglich sein zu sagen, wo die Aggregierung aufhört, welche Verteilung also der erreichte stabile Zustand aufweist. Die Beantwortung dieser Frage soll in möglichst einfacher, sogar etwas zu stark schematisierter Weise gegeben werden.

§ 2. Es sei der Zusammenstoß zweier Teilchen vom Radius R_1 und R_2 betrachtet. Die genannten drei Faktoren sind zahlenmäßig in folgender Weise definiert.

Die Grenzflächenspannung steht in engem Zusammenhang mit der Molekularanziehung des dispersen Bestandteils; das Potential, auf je eine Molekel in der Entfernung r bezogen, ist durch $-\frac{\varkappa}{r^n}$ gegeben.

Die Flächenladung sei so gedacht, daß pro Flächeneinheit σ Ionen von der Wertigkeit ν adsorbiert sind und die Ladung des Teilchens be-

[1]) Phys. ZS. **17**, 585, 1916.

wirken. Die innere Belegung der Doppelschicht ist diffus verteilt. Die mittlere Entfernung zweier adsorbierter Ionen ist $\frac{1}{\sqrt{\sigma}}$.

Jedes dieser Ionen ist mehr oder weniger hydratisiert und bindet daher das Wasser auch an das Teilchen. Zwar wissen wir jetzt, daß sich die Hydratation unmittelbar nur als Arbeitsbetrag angeben läßt, nämlich jene, welche ein Ion elektrostatisch leistet, wenn es aus dem Lösungsmittel in das Vakuum gelangt. Jedoch wollen wir hier nicht diese Größe einführen, sondern eine andere, auf deren Ableitung aus ihr allerdings nicht eingegangen werden soll. Unsere Vorstellung ist nämlich die, daß durch den Zusammenstoß die Teilchen sich in einer durch die Wasserhülle vorgeschriebenen Entfernung voneinander befinden. Je stärker die Hydratation der Teilchen, um so weniger Wasser wird durch den Stoß beiseite gedrängt, um so größer daher diese Entfernung. Letztere sei mit $2\,d$ bezeichnet, wobei also d etwa die Dicke der festgebundenen Wasserhülle bedeutet.

Der Zusammenstoß wird im einzelnen sehr verschieden ausfallen, falls man nämlich eine genaue Beschreibung aller Einzelheiten wünscht. Allgemein läßt sich jedoch folgendes sagen: Befinden sich einmal die Teilchen in der soeben gekennzeichneten Entfernung voneinander, so treten die ionalen und molekularen Kräfte in Wirksamkeit, und zwar in entgegengesetzter Richtung. Überwiegt die erste, so prallen die Teilchen voneinander ab, der Stoß war erfolglos. Überwiegt dagegen die zweite, so verschmelzen die Teilchen.

Die Größe beider Kräfte soll jetzt angegeben werden. Nur roh, da strenggenommen statistische Betrachtungen über die beim Zusammenstoß eintretenden Lagemöglichkeiten und Mittelung aus denselben erforderlich wären. Die Abstoßung wird aber jedenfalls von der Form sein:

$$C_1 \frac{\nu^2 e^2 \sigma^2}{4\,d^2\,\varepsilon}$$

(e = Elementarladung, ε = Dielektrizitätskonstante des Wassers), wo C_1 das Ergebnis der erwähnten geometrischen Betrachtungen darstellt. Wie ersichtlich, ist in diesem Ausdruck der Einfluß der diffusen Belegung außer acht geblieben. Er gilt daher nur für kleine Elektrolytkonzentrationen, während für größere, wo die diffuse Belegung der anderen immer näher rückt, ein Zusatzterm entgegengesetzten Vorzeichens erforderlich ist.

Bei der Anziehung kommt für die Entfernung nicht die Größe $2\,d$ in Betracht, sondern eine kleinere, und zwar aus folgendem Grunde:

Die Abstoßungszentren sind mit den Hydratationszentren identisch, die in Form von Hügeln die Kugeloberfläche mehr oder weniger dicht besetzen. Im Sinne einer Anziehung wirken die freiliegenden Molekeln der Kugelmasse, welche aber infolge der Krümmung der Kugel sich stets stärker nähern können als die Ionen, deren kleinstmögliche Entfernung durch die doppelte Hydrathülle festgelegt ist. Von jeder Seite her muß also die Höhe einer Kugelkalotte vom Basisdurchmesser $\frac{1}{\sqrt{\sigma}}$ abgezogen werden. Diese Höhe beträgt in erster Näherung $\frac{1}{8\,\sigma R}$, falls R der Kugelradius. Für die kleinste Entfernung der Molekeln setzt man daher:

$$2\,d - \frac{1}{8\,\sigma}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right).$$

Aus dem oben gegebenen molekularen Potentialausdruck $-\frac{\varkappa}{r^n}$ folgt für die Kraft $\frac{n\,\varkappa}{r^{n+1}}$ oder, falls man sich je auf die ersten Molekellagen beschränkt:

$$C_2 \frac{n\,\varkappa\,\sigma_0^2}{\left[2\,d - \frac{1}{8\,\sigma}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\right]^{n+1}},$$

wo σ_0 die Molekulardichte der Oberfläche ist und C_2 dem C_1 analog aufzufassen ist (auch noch die Korrektur bezüglich der übrigen Molekellagen enthaltend).

Das Kriterium des Verschmelzens lautet somit

$$C_2 \frac{n\,\varkappa\,\sigma_0^2}{\left[2\,d - \frac{1}{8\,\sigma}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\right]^{n+1}} > C_1 \frac{\nu^2 e^2 \sigma^2}{4\,d^2\,\varepsilon},$$

woraus mit einiger Umformung

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} > K, \tag{1}$$

wo

$$K = 8\,\sigma\left(2\,d - \sqrt[n+1]{C\,\frac{4\,d^2\,\varepsilon\,n\,\varkappa}{\nu^2 e^2\,\bar{\sigma}^2}}\right), \tag{2}$$

wo $C = \frac{C_2}{C_1}$ und $\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0}$. Da C_1 und C_2 beide von derselben Größenordnung, so ist C von der Größenordnung 1, und seine Unkenntnis trübt daher das Ergebnis nur in geringem Grade. Mit Worten läßt sich letzteres folgendermaßen zusammenfassen: Das Kriterium eines erfolgreichen Zusammenstoßes besteht darin, daß die Summe der Krümmungen der zusammenstoßenden Teilchen eine gewisse, durch (2) gegebene Grenze K

übersteigen muß. Diese Grenze ist eine Funktion der verschiedenen bestimmenden Faktoren, von denen besonders σ interessiert. Wegen des hohen Wurzelexponenten ist K der Ladung in erster Näherung proportional. Je stärker die Teilchen aufgeladen sind, um so höher ist die Grenze, um so schärfer das Kriterium für den wirksamen Zusammenstoß. Die Teilchen werden nur bei verhältnismäßig kleinem Radius miteinander verschmelzen, der stabile Zustand ist sehr bald erreicht. Man hat also die Symbasie des Dispersitätsgrades mit der Aufladung: eine der Grundtatsachen in der Kolloidphysik.

§ 3. Wir gehen nun einen Schritt weiter und sehen zu, welche Verteilungskurve sich aus der Bedingung (1) ergibt. Es dürfte aber sehr schwierig sein, vermittelst (1) zu einer expliziten Verteilungsfunktion zu gelangen. Wir haben deshalb einen relativ einfachen Fall graphisch ausgewertet und denken, daß das Ergebnis immerhin einen Anhaltspunkt dafür liefert, wie der allgemeine Fall aussehen dürfte. Auf die Einzelheiten sei an Hand des ausgewerteten Beispiels eingegangen.

Gegeben ist eine große Zahl gleich großer Teilchen. Dieser Anfangszustand sei durch eine Art äußeren Zerstäubungsvorgang hergestellt. Das System sei nun plötzlich sich selbst überlassen, indem wir mit dem Zerstäubungsvorgang aufhören. Dieser Zeitpunkt sei $t = 0$. Von jetzt ab führen die Zusammenstöße zu dauernden Verschmelzungen, da keine Spaltung mehr stattfindet. Die Stöße haben in Gleichung (1) ein notwendiges Kriterium für die Wirksamkeit. Dasselbe muß natürlich nicht gleichzeitig hinreichend sein, d. h. manche Stöße werden, trotzdem (1) erfüllt ist, erfolglos bleiben. Nicht alle Stöße führen zur Vereinigung, wie nach der ursprünglichen Smoluchowskischen Annahme, vielmehr werden noch gewisse Wahrscheinlichkeitsfaktoren auftreten. Da diese aber hauptsächlich auf die Geschwindigkeit des Vorganges einen Einfluß haben, wollen wir von ihnen absehen.

Der Betrachtung sei dadurch eine willkürliche Grenze gesteckt, daß wir nur zehn Teilchenarten: Einfach-, Zweifach- . . ., Zehnfachteilchen berücksichtigen wollen, damit eben der Fall relativ einfach bleibt. Damit haben wir K einen willkürlichen Wert verliehen, wie denn überhaupt Gleichung (2) in der folgenden Betrachtung belanglos ist. Führen wir statt der Radien die Anzahl m der Einzelteilchen ein, aus der ein beliebiges Teilchen zusammengesetzt ist ($m = 1, 2 \ldots 10$), so hat man statt (1)

$$\frac{1}{\sqrt[3]{m_1}} + \frac{1}{\sqrt[3]{m_2}} > K'. \tag{1a}$$

Sollen Zehnfachteilchen möglich sein, so muß der Stoß zwischen Einfach- und Neunfachteilchen wirksam sein, da Elffachteilchen schon nicht mehr existieren sollen, so muß der Stoß zwischen Einfach- und Zehnfachteilchen unwirksam sein. Aus (1 a) ergibt sich hieraus für $K = 1{,}48$. Sichtet man die Stöße unter dieser Bedingung, so zeigen sich außer denjenigen, wo der eine Teil einfach ist, nur noch jene wirksam, wo zwei Zweifachteilchen oder ein Zweifach- und ein Dreifachteilchen zusammentreffen, alle anderen erfüllen die Bedingung (1 a) nicht mehr. Die Verhältnisse werden durch das Schema in Fig. 1 veranschaulicht, das wirksame Gebiet ist schraffiert gehalten (dessen gebrochene Grenzlinie bei immer größer werdender Anzahl von Teilchenarten in die durch 1 dargestellte Kurve übergehen würde).

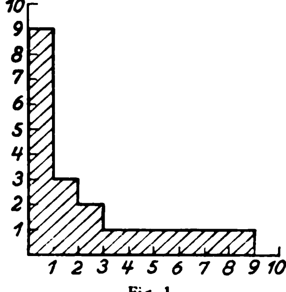


Fig. 1.
Schema für Gleichuug 1 a.

Hält man dies Schema vor Augen, so erhält man zehn Differentialgleichungen, welche die Abhängigkeit der Teilchenzahlen $\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_{10}$ von der Zeit darstellen. Ist β eine Variable, welche durch

$$\beta = 8\pi D R t$$

(D = Diffusionskoeffizient, R = mittlerer Radius) definiert ist, so hat man folgendes System:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d\nu_1}{d\beta} &= -\nu_1 \sum_1^9 \nu, \\
\frac{d\nu_2}{d\beta} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2 \sum_1^3 \nu, \\
\frac{d\nu_3}{d\beta} &= \nu_1 \nu_2 - \nu_3 \sum_1^2 \nu, \\
\frac{d\nu_4}{d\beta} &= \nu_1 \nu_3 + \frac{\nu_2^2}{2} - \nu_4 \nu_1, \\
\frac{d\nu_5}{d\beta} &= \nu_1 \nu_4 + \nu_2 \nu_3 - \nu_5 \nu_1, \\
\frac{d\nu_6}{d\beta} &= \nu_1 \nu_5 - \nu_6 \nu_1, \\
&\vdots \\
\frac{d\nu_{10}}{d\beta} &= \nu_1 \nu_9.
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Der Bau der Gleichungen ist ohne weiteres verständlich. Die Abhängigkeit von der Zeit interessiert uns in diesem Zusammenhang nicht. Man eliminiert sie am besten und erhält dann neun Gleichungen, in welchen $\nu_2 \ldots \nu_{10}$ von ν_1 abhängig dargestellt werden. Was wir brauchen, das sind die Werte der ν für $\nu_1 = 0$, denn diese werden ja gerade $t = \infty$ entsprechen und den Endzustand darstellen. Zu diesem Behuf ist das

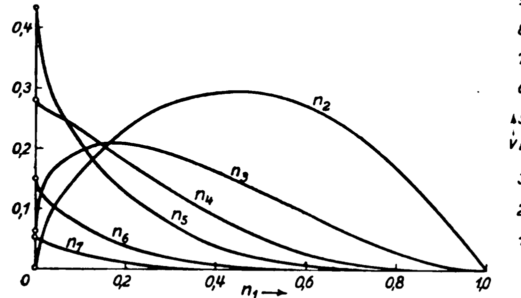


Fig. 2. Abhängigkeit der Verteilungszahlen von n_1 (unter Weglassung der drei letzten). Die Endpunkte (für $t = \infty$) mit ○ bezeichnet.

Fig. 3. Verteilungszahl (ν) in Abhängigkeit vom Radius (R) (beide in willkürl. Einh.)

System der neun Gleichungen graphisch integriert worden, indem vorher der Übersichtlichkeit halber statt der ν die Variablen n folgenderweise eingeführt worden sind:

$$n_1 = \nu_1, \quad n_2 = 2\,\nu_2 \ldots, \quad n_{10} = 10\,\nu_{10}.$$

Hierbei sind also die n die Anzahl aller Einzelteilchen, die am Aufbau einer bestimmten Gruppe teilnehmen. Da es sich nur um Verhältniszahlen handelt, ist

$$\sum_1^{10} n = 1$$

gesetzt, welche Bedingung unabhängig von der Zeit gelten muß. Der Anfangszustand ist durch

$$n_1 = 1; \quad n_2, n_3 \ldots n_{10} = 0$$

gegeben. Das Ergebnis der Integration zeigt Fig. 2, die, von rechts nach links gelesen, die Änderung der Verteilungszahlen n als Funktion von n_1 angibt[1]). Wie ersichtlich, wird das Verfahren erst am Schlusse, etwa von $n_1 = 0{,}005$ ab, schwierig, da die Differentialquotienten dreier Funktionen (n_3, n_4, n_5) ins Unendliche wachsen. Von diesem Punkte ab sind die drei erwähnten Größen an einer Hilfskurve in der Abhängigkeit von n_2 berechnet worden, wobei nur endliche Differentialquotienten auf-

[1]) Die sehr flach verlaufenden Kurven für n_8, n_9 und n_{10} sind weggelassen.



treten. Σn ist im ganzen Verlauf $= 1$; n_2 wird zum Schlusse auch Null, wie ja erforderlich, da eine Selbstvereinigung möglich. Alle übrigen enden mit bestimmten Werten, die für $t = \infty$ gelten, aber praktisch in sehr kurzer Zeit erreicht werden können. Diese Werte für Radien umgerechnet sind in Fig. 3 in willkürlichem Maßstab aufgetragen, welche denn auch die gewünschte Verteilungskurve darstellt. Charakteristisch ist der abgebrochene Kurvenast nach kleinen Teilchen zu, wobei eine kleinste Größe existiert (n_3), das scharfe Maximum (bei n_5) und der steil abfallende, aber sich allmählich verlierende Ast nach größeren Teilchen zu. Dieser Verlauf stimmt mit dem experimenteller Kurven gut überein. Die Breite der ganzen Kurve umfaßt nur ein Durchmesserintervall im Verhältnis 2 : 3, während in Wirklichkeit größere Breiten (z. B. 1 : 5) vorkommen. Dies rührt daher, daß wir nur zehn Arten betrachtet haben, während in Wirklichkeit viel mehr vorhanden sind.

§ 4. Nun zur Prüfbarkeit der Theorie. Zunächst erhebt sich die Frage, wie man aus einer gegebenen Verteilungskurve auf die grundlegende Größe K schließen kann. Folgende Überlegung führt dazu.

Solange die aus den kleinsten Teilchen sich bildenden größeren sich auch weiter unter sich vereinigen können, nehmen die Teilchen an Größe immer mehr zu. Wird jedoch für die Selbstvereinigung die Grenze K erreicht, so hört der Vorgang hier auf und es vereinigen sich diese größeren Teilchen nur noch mit den kleinsten: dadurch entstehen zwar noch größere Teile, jedoch in immer stärker verschwindender Zahl. Man sieht deutlich, daß dieser Wendepunkt im Verlauf in erster Näherung durch das Maximum der Kurve gekennzeichnet ist. Ist also der Radius hier R_m, so entsteht dieser durch Selbstvereinigung von Teilchen vom Radius $\frac{R_m}{\sqrt[3]{2}} = \frac{R_m}{1,25}$, die Krümmungssumme ist daher $\frac{2,5}{R_m}$ und dieser soll gerade den Grenzwert haben. Es gilt also

$$K = \frac{2,5}{R_m}\,. \tag{4}$$

Die Zahl 2,5 dürfte immerhin etwas zu klein sein, da auch andere Kombinationen von Teilchen gleicher Größenordnung zu R_m führen. Betrachtet man Teilchen vom Volumenverhältnis 1 : 2 statt 1 : 1, so wird der Zähler 2,6, ist das Verhältnis 1 : 3, so wird er 2,7, also nicht sehr verschieden. Aus Fig. 3 ergibt sich gemäß (4) K zu 1,46, in guter Übereinstimmung mit dem angenommenen Werte von 1,48.

Da also die Möglichkeit besteht, K experimentell zu ermitteln, ist es angebracht, Gleichung (2) auf Prüfbarkeit zu untersuchen. Wir wollen zwei spezielle Fälle ins Auge fassen.

1. Für ein weitgehend disperses Sol dürfte die Größe $\varkappa$ jedenfalls gering sein, so daß es in solchen Fällen vielleicht gestattet ist, statt (2)

$$K = 16\,\sigma\,d \tag{2a}$$

zu schreiben. Setzt man für den maximal vertretenen Radius z. B. $5 \cdot 10^{-6}$ cm, für $d = 6 \cdot 10^{-8}$ cm, d. h. die Dicke zweier Molekellagen von Wasser, so ergibt sich aus (2a) und (4)

$$\sigma = 5 \cdot 20^{11}.$$

Dies entspräche einer Ladung von 250 abs. Einheiten pro Quadratzentimeter. Nun gilt nach der Theorie der diffusen Doppelschicht für das Potential der Teilchen φ (in Millivolt):

$$\varphi = 1{,}4 \cdot 10^{-6} \frac{\sigma}{\sqrt{C}},$$

wo C die Konzentration des Elektrolyten in Mol/Liter angibt. Setzt man dafür 10^{-4}, so wird $\varphi = 35$ Millivolt, eine Größe, die sehr genau die Größenlage der elektrokinetischen Potentiale von Solen wiedergibt. Es scheint somit, daß die Gleichungen (2a) und (4) einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen.

2. Als zweiter Fall sei eine alkalische, relativ grobe Ölemulsion betrachtet. Da hier R_m ziemlich groß, K also klein ist, obwohl σ ganz sicher nicht unter seinen vorigen Wert sinkt, so muß der ganze Klammerausdruck in (2) klein sein, was soviel heißt, daß der Wurzelausdruck von der Größenordnung $2\,d$ sein muß. Dies wäre also das Gegenstück zum vorigen Falle. Aus der Dipoltheorie der Molekularanziehung hat man für $n = 6$; $\varkappa$ steht mit der auf Gewichtseinheiten sich beziehenden Größe k in folgendem Zusammenhang:

$$\varkappa = \frac{k\,\mu^2}{N^2}$$

(μ = Molekulargewicht, N = Avogadrosche Zahl). k ist von der Größenordnung 10^{-14} (s. meine „Grundzüge", S. 11), μ ist ~ 100. Ist die Konzentration 0,01 molar, so wird für dasselbe Potential wie vorhin $\sigma = 5 \cdot 10^{12}$, und da $\sigma_0 \sim 3 \cdot 10^{14}$, so ist $\bar{\sigma} = \frac{1}{60}$, d. h. jede 60. Molekel an der Oberfläche ist durch ein Ion ersetzt. ν ist $= 1$, ε und e bekannt. Mit diesen Zahlen wird der Wurzelausdruck $2 \cdot 10^{-7}$, und da dieser

Wert $\sim 2\,d$ sein soll, so ergibt sich für d eine dreifache Molekellage, ein durchaus wahrscheinlicher Wert. Somit scheint auch (2) zahlenmäßig brauchbar zu sein.

Zusammenfassung. Alle stabilen dispersen Systeme entstehen durch Aggregierung noch disperserer. Die Aggregierung erreicht nämlich dadurch eine Grenze, daß die Verschmelzung nach erfolgtem Zusammenstoß an folgende Bedingung geknüpft ist: Die Summe der Krümmungen der anstoßenden Teilchen muß einen bestimmten Grenzwert überschreiten. Die Abhängigkeit dieses Wertes von Grenzflächenspannung, elektrischer Ladung und Hydratationsgrad wird abgeleitet. Aus der Bedingung folgt, daß beim Erreichen des stabilen Zustandes mehrere Teilchengrößen vorhanden sind, die sich steil um einen Mittelwert ordnen, der mit dem vorhin erwähnten Grenzwert einfach zusammenhängt. — Die Gleichungen werden zahlenmäßig geprüft und scheinen zur experimentellen Verwendung geeignet.

Lichtabsorption durch die Grund- und metastabilen Zustände von Wolfram- und Molybdänatomen.

Von **H. B. Dorgelo** in Eindhoven.

(Eingegangen am 26. Februar 1926.)

Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe die Absorption durch die Grund- und metastabilen Zustände von Wolfram- und Molybdänatomen gezeigt wird. Als Absorptionsröhre wird eine Argonentladungsröhre nach Langmuir mit W- bzw. Mo-Glühkathode benutzt. Die W- bzw. Mo-Kathode wird durch Ionenbombardement zur Verdampfung gebracht. Die Absorption der Linien wurde mit Hilfe eines Hilgerschen Glasspektrographen in Verbindung mit einer Lummer-Gehrckeschen Platte photographisch untersucht. Wir fanden bei Mo deutliche Absorption durch die metastabilen Quintett-S- und D-Terme und bei W verschiedene Absorptionslinien, welche Kombinationen mit den Quintett-D-Termen und dem Septett-S-Term entsprechen.

Einleitung. In der Arbeit über die Absorption in angeregtem Neon[1]) unterscheidet K. W. Meissner zwei Arten von Absorptionslinien, nämlich solche, welche ohne äußere Einflüsse auf das Gas („primäre Absorption") und solche, welche erst bei Anregung des absorbierenden Gases („sekundäre Absorption") auftreten.

Auf die Bedeutung der „primären Absorption" für die Erforschung des Atombaues, speziell für die Bestimmung des Normalzustandes der Atome[2]) brauche ich hier nicht mehr hinzuweisen.

Die „sekundäre Absorption" durch angeregte Atome kann auftreten:

1. bei höherer Temperatur des absorbierenden Dampfes. Nach dem Boltzmannschen Prinzip sind bei höherer Temperatur bereits angeregte Atome vorhanden. So findet W. Grotrian[3]) bei seinen Absorptionsversuchen in Tl- und In-Dampf sowohl Absorptionslinien, welche $2p_2$ als auch solche, welche $2p_1$ (den höheren Term) als Anfangszustand haben. Die Differenz der Temperatur, bei der die von $2p_2$ und $2p_1$ ausgehenden Linien gleicher Endbahn in Absorption beobachtbar werden, war, wie zu erwarten, bei Tl größer als bei In. Auch von Angerer und Joos[2])

---

[1]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.

[2]) R. W. Wood und R. Fortrat, Astrophys. Journ. **43**, 73, 1916; J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922; W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922; ebenda **18**, 169, 1923; H. Gieseler und W. Grotrian, ebenda **22**, 245, 1924; E. v. Angerer und G. Joos, Ann. d. Phys. **74**, 743, 1924; R. v. Zumstein, Phys. Rev. **25**, 523, 1925; **26**, 189, 765, 1925; N. K. Sur und K. Majumdar, Phil. Mag. (7) **1**, 451, 1926.

[3]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 225, 1922.

finden bei ihren Absorptionsversuchen mit Eisendampf hoher Temperatur Absorption durch metastabile d-Terme und sogar einige Absorptionslinien, die von dem nächsthöheren $\bar{f}'$-Term ausgehen.

2. durch elektrisch angeregte Zustände von Gasen oder Metalldämpfen, speziell durch elektrisch angeregte metastabile Zustände. Bekannt sind die schönen Untersuchungen über die Absorption durch angeregte metastabile Zustände von F. Paschen[1]) an Helium und von K. W. Meissner[2]) an Ne und Ar.

Die Absorption durch die Atome in den metastabilen Zuständen ist benutzt worden, um die Lebensdauer von metastabilen Zuständen zu messen [von K. W. Meissner[2]) für Neon und gleichzeitig vom Verfasser[3]) für Neon und Hg].

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war auch die Absorption durch die metastabilen Zustände von komplizierteren Metall-Atomen nachzuweisen. Wie bekannt, haben solche Atome mehrere metastabile Zustände. Wir untersuchten bis jetzt die Absorption von Mo- und W-Dämpfen.

Versuchsanordnung: Die Untersuchung der Absorptionsspektren der Metalldämpfe für die schwer schmelzbaren Metalle bietet große Schwierigkeiten. Die Schwierigkeit liegt darin, daß der Dampfdruck dieser Metalle erst bei sehr hohen Temperaturen den für den Nachweis von Absorptionslinien erforderlichen Betrag erreicht.

Als Absorptionsröhre benutzten wir eine Argonentladungsröhre nach Langmuir[4]) mit W- bzw. Mo-Glühkathode (Argondruck etwa 4 mm; bei niedrigerem Druck diffundieren die Metalldämpfe zu schnell von der Kathode hinweg). Wenn man, während einer Entladung zwischen der Anode und der durch einen Strom geheizten W-Kathode, den Heizstrom der Kathode unterbricht, tritt in der Nähe der W-(bzw. Mo-)Kathode sehr stark das W-(bzw. Mo-)Spektrum auf. Durch das Bombardement der Argonionen auf die Kathode verdampft diese sehr schnell. Das Licht eines Kohlenbogens, dessen Kohlen mit W-Pulver gefüllt waren, wurde durch diese Absorptionsröhre geschickt, und das Spektrum dieses Kohlenbogens wurde mit Hilfe eines Hilgerschen Glasspektrographen in Kombination mit einer Lummer-Gehrckeschen Platte in dem Augenblick

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **45**, 625, 1914.

[2]) K. W. Meissner, ebenda **76**, 124, 1925; Phys. ZS. **26**, 687, 1925.

[3]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766; 1925; Physica **5**, 429, 1925 (Lorentz-Heft).

[4]) I. Langmuir, C. G. Found, A. F. Dittmer, Science **60**, 394, 1924.

photographiert, in dem der Heizstrom durch die Kathode der Absorptionsröhre unterbrochen war, wo also in der Umgebung der Kathode eine genügend große Menge W- bzw. Mo-Dampf vorhanden war. Das auf diese Weise erhaltene Spektrum wurde mit dem Spektrum desselben W- (bzw. Mo-)Kohlenbogens verglichen, der mit derselben Anordnung, aber ohne Erzeugung von W- bzw. Mo-Dampf in der Absorptionsröhre, aufgenommen war. Deutlich zeigten die Aufnahmen, bei denen das Licht des W-Kohlenbogens durch die Absorptionsröhre mit Metalldampf gegangen war, für verschiedene Linien Absorption. Von verschiedenen Linien war nämlich das Licht der Kerne der Linie durch den Dampf absorbiert.

Da eine elektrische Entladung durch die Absorptionsröhre geht, sind nicht nur W- (bzw. Mo-)Atome in dem Grundzustand anwesend, sondern auch angeregte Zustände, insbesondere die angeregten metastabilen Zustände. Wir finden also gleichzeitig die Absorption durch die Atome im Normalzustand und durch die angeregten metastabilen Zustände.

Da wir eine Lummer-Gehrckesche Platte aus Glas benutzten, beschränkt sich unsere Methode bis jetzt auf den sichtbaren Teil des Spektrums. Mit Hilfe einer Lummer-Gehrckeschen Platte aus Quarz hoffen wir die Untersuchung nach dem Ultravioletten hin auszudehnen. Wir wollen hier über die Resultate an Mo und W berichten. Die Versuche werden für andere Metalle, unter anderem für Zr und Hafnium, fortgesetzt.

Resultate: 1. Molybdän. Unsere Untersuchung erstreckte sich zunächst auf Mo, dessen Spektrum von M. A. Catalán[1]) und C. C. Kiess[2]) teilweise analysiert worden ist. Man erwartet starke Absorption von denjenigen Linien, welche mit dem Grundterm (ein Septett-s-Term) kombinieren, und außerdem Absorption von den Linien, welche mit den metastabilen $1\,s^a$- und d^a-Termen des Quintettsystems kombinieren.

Bei Mo fallen die Linien, welche Kombinationen mit dem Grundniveau entsprechen, ins Ultraviolette, also außerhalb des Gebiets, das wir bis jetzt untersuchten.

Mit Hilfe der Lummer-Gehrckeschen Platte aus Quarz hoffen wir, bald auch diese Absorptionslinien nachweisen zu können.

Im sichtbaren Teile zeigten die Linien λ 5506,54 $(1\,s^a - 2\,p_3^a)$, λ 5533,06 $(1\,s^a - 2\,p_2^a)$ und λ 5570,57 $(1\,s^a - 2\,p_1^a)$ starke Absorption. Diese Linien entsprechen Kombinationen von Quintett-P-Termen mit dem

---

[1]) M. A. Catalán, Anales de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica **21**, 213, 1923.

[2]) C. C. Kiess, Scient. Pap. Bur. of Stand. **19**, 113, 1923.



metastabilen Quintett-S-Term. Die Interkombinationslinien $1\,s^a - 2\,p$, $1\,s^a - 2\,p^b$, $1\,s^a - 2\,p^c$ zeigten keine wahrnehmbare Absorption.

Weiter fanden wir noch Absorption von Linien, welche Kombinationen mit dem metastabilen d^a-Term (Quintett-D-Term) entsprechen. Von den Linien des $d^a f^a$-Multipletts (von Catalán angegeben als Multiplett VIII) zeigten die Linien λ 4277,24 und λ 4288,65 deutlich Absorption. Sowohl der d^a- als der f^a-Term gehört zum Quintettsystem. Auch einige Linien des Multipletts $d^a - 2\,p^a$ des Quintettsystems (Catalán, Multiplett XI) zeigten schwache Absorption (am stärksten die Linie λ 6030,65.

An den Interkombinationslinien $d^a - 2\,p$, $d^a - 2\,p^b$, $d^a - 2\,p^c$ war keine Absorption zu sehen.

Wir fanden also deutliche Absorption durch die metastabilen $1\,s^a$- und d^a-Zustände des Molybdäns.

Daß wir keine wahrnehmbare Absorption für die Interkombinationslinien erhielten, welche diese metastabilen Zustände bei Absorption als Anfangsniveau haben, steht im Einklang mit dem allgemeinen Befund [1], daß die Interkombinationslinien immer bedeutend geringere Absorption zeigen als die Absorptionslinien, welche einem Übergang innerhalb einem und demselben System entsprechen. Dies ist auch in Übereinstimmung mit allgemeinen korrespondenzmäßigen Betrachtungen von R. de L. Kronig [2], der das Auftreten der Interkombinationslinien als Störungseffekte betrachtet.

2. Wolfram. Die Auffindung der Gesetzmäßigkeiten in den Spektren der Elemente 72 Hf, 73 Ta und 74 W ist von außerordentlichem Interesse, um zu erforschen, wieweit der Einbau der Elektronen in den seltenen Erden die Analogie mit den Spektren der entsprechenden leichteren Elemente zerstört. Die Analyse dieser Spektren bietet aber große Schwierigkeiten.

Trotzdem ist es O. Laporte [3]) schon gelungen, einige Gesetzmäßigkeiten im W-Spektrum zu finden. Es ist ihm gelungen, im W-Spektrum analog wie im Cr- und Mo-Spektrum einen Septett-S-Term und Quintett-D-Terme nachzuweisen. Während aber bei Cr und Mo der tiefste Term ein Septett-s-Term ist (etwas höher liegen ein S- und ein D-Term des Quintettsystems), liegt nach Laporte der S-Term bei W zwischen den Niveaus D_1 und D_2. Nach Laporte soll man also bei unseren Absorptions-

---

[1]) W. Kuhn, Naturwissensch. **14**, 48, 1926.

[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **33**, 261, 1925.

[3]) O. Laporte, Naturwissensch. **13**, 627, 1925.

messungen in teilweise angeregtem W-Dampf sowohl Absorption durch die Atome in dem Normalzustand (D_0) erwarten als auch durch die Atome in den höheren metastabilen D- und S-Zuständen.

Tatsächlich finden wir auch starke Absorption der Linie λ 4659,886, welche den Normalzustand $^5D_0$ als Anfangszustand hat (in Absorption). Die Absorption der Linien λ 4294,75 und λ 4302,123 ist aber stärker als die der Linie 4659,886 ($^5D_0\,^5P_1$). Die Linien 4302,123 und 4294,75 sind Kombinationen mit dem Septett-S-Term, wie mir Laporte in einem Briefe freundlichst mitteilte. Laporte bemerkte bereits, daß der Septett-S-Term in seinen Kombinationen hinsichtlich Intensität und Neigung zur Selbstumkehr noch etwas von den ihn umgebenden ^5D-Niveaus bevorzugt zu sein scheint. (Die Linie 4757,565 zeigte keine wahrnehmbare Absorption.)

Außer den obengenannten Linien zeigen auch die Linien 4045,615 und 4008,769 (nach Laporte ebenfalls Kombinationen mit dem Septett-S-Term) deutliche Absorption.

Die folgenden Kombinationen mit den metastabilen ^5D-Niveaus gaben gut wahrnehmbare Absorption 5053,300 ($^5D_1\,^5P_1$), 4843,829 ($^5D_2\,^5P_2$), 4680,539 ($^5D_3\,^5P_3$) (die Linien sind in der Reihenfolge der Stärke der Absorption angegeben).

Weiter fanden wir im Sichtbaren noch zwei Linien, welche von Laporte in seiner vorläufigen Mitteilung nicht angegeben sind, welche aber stark absorbiert werden, nämlich die Linien 4102,85 und 4074,49. Die Absorption der Linie 4074,49 ist viel stärker als die der Linie 4102,85.

Unsere Absorptionsmessungen können nicht eindeutig feststellen, ob das $^5D_0$-Niveau dem Grundterm des Wolframs entspricht, da bei der von uns benutzten Methode immer eine große Menge der höheren metastabilen Zustände vorhanden ist. Auch bei Erzeugung des absorbierenden Dampfes durch Temperaturerhöhung würde das nicht möglich sein. Bei den hohen Temperaturen, welche nötig sind, um eine genügend hohe Dampfspannung für wahrnehmbare Absorption zu geben, sind ja immer auch die höheren metastabilen Zustände in ziemlich großer Menge anwesend.

Wie mir Laporte mitteilte, hat er die Absicht, die Zeemaneffekte der W-Linien und die g-Werte der höheren Niveaus zu untersuchen; wahrscheinlich wird sich bald etwas Genaueres über das W-Spektrum sagen lassen.

Eindhoven, Natuurk. Labor. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabr.,

22. Februar 1926.



Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. IV.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926.)

Im ersten[1]) und zweiten Teil[2]) dieser Arbeit war ein allgemeiner Ausdruck für die Intensität des diffus reflektierten Lichtes in Abhängigkeit von dem Einfalls- und Reflexionswinkel gegeben. Dieser Ausdruck hat eine experimentelle Bestätigung für solche Fälle gefunden, wenn die Richtung des reflektierten Lichtes in der Fläche der Normale und der Einfallsrichtung liegt. In folgender Arbeit werden dagegen Fälle betrachtet, wenn die Reflexion unter beliebigem Winkel gegen die Fläche der Normale und der Einfallsrichtung stattfindet.

Theoretische Bemerkung. Im zweiten Teil dieser Arbeit[3]) ist die Formel

$$J_r = \frac{a}{2} F(i', d) + b \cos r + \left[\frac{a_1}{2} F(i', d) + b_1 \cos r\right] B, \tag{1}$$

wo J_r die Intensität des reflektierten Lichtes, a, b, a_1 und b_1 Konstanten und r der Reflexionswinkel ist. $F(i', d)$ bedeutet eine Abkürzung der Fresnelschen Formeln für die Reflexion unpolarisierten Lichtes. Außerdem ist

$$B = \frac{\cos i \cos r}{\cos i + \cos r}$$

und

$$i' = \frac{i + r}{2}, \tag{2}$$

wo i den Einfallswinkel bedeutet. Die Formel (2) ist nur für den Fall gültig, daß der reflektierte Strahl in der Fläche der Normale und der Einfallsrichtung (Einfallsfläche) liegt.

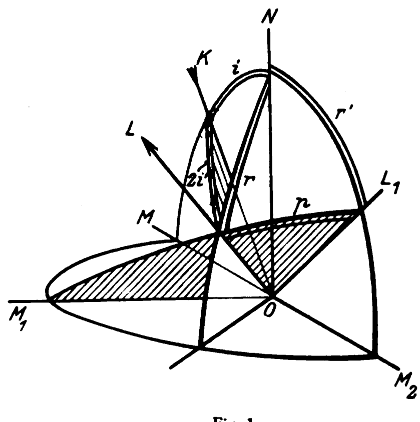


Fig. 1.

Um die Formel (1) zu verallgemeinern, gehen wir zu dem Falle über, daß die Reflexionsrichtung einen Winkel p mit der Einfallsfläche bildet (Fig. 1).

Wenden wir uns der Fig. 1 zu. Hier bedeutet KO die Einfallsrichtung, OL die Reflexionsrichtung des Lichtes und NO die Normale

---

1) ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924.

2) Ebenda **35**, 34, 1925.

3) l. c.

zur reflektierenden Fläche. MNM_2 ist die Einfallsfläche. Konstruieren wir noch die Fläche M_1LL_1, in welcher die Reflexionsrichtung liegt und welche normal zu MNM_2 ist, so erhalten wir, wie es eine einfache geometrische Betrachtung lehrt:

$$r = \arccos(\cos p \cos r'). \tag{3}$$

Sind also die Winkel p und r' gegeben, so kann immer leicht auch r ermittelt und in die Formel (1) eingesetzt werden.

Jetzt muß noch i' bestimmt werden. Wenden wir uns wieder der Fig. 1 zu. Da i' der Einfalls- bzw. Reflexionswinkel des Lichtes an den Elementarspiegeln ist, in die die reflektierende Fläche zerlegt werden kann, so muß immer der Winkel zwischen Einfalls- und Reflexionsrichtung ($\angle KOL$) gleich $2i'$ sein; oder

$$2i' = \arccos[\cos p \cos(i + r')]. \tag{4}$$

Nach dem Gesagten kann J_r als Funktion von p und r' bei gegebenem i nach passender Wahl der Konstanten berechnet werden.

Experimenteller Teil. Um die vorgeführten Betrachtungen zu prüfen, wurde die Reflexion des Lichtes an einigen Oberflächen untersucht. Von einer 1500-Watt-Nitralampe wurde mit Hilfe eines Kondensors ein möglichst paralleles Lichtbündel in vertikaler Richtung (von oben nach unten) erzeugt. Dieses Bündel fiel unter konstantem Einfallswinkel $i = 45^0$ auf die reflektierende Oberfläche. Die Intensität des reflektierten Lichtes wurde mit Hilfe eines König-Martensschen Spektrophotometers gemessen. Der andere Spalt wurde durch eine kleine Nitralampe beleuchtet. Das Spektrophotometer konnte um das Präparat in horizontaler Fläche gedreht werden. Danach war immer $r' = 45^0$.

In diesem Falle ist $(i + r') = 90^0$, und nach der Gleichung (4) ist ferner i' bei allen p konstant, gleich 45^0. Das bedeutet aber, daß $F(i', d)$ in diesem Falle von p unabhängig ist.

Dementsprechend erhält man aus Formel (1)

$$J_r = D + b \cos r + (D_1 + b_1 \cos r) B, \tag{5}$$

wo $D = \frac{a}{2} F(i', d)$ und $D_1 = \frac{a_1}{2} F(i', d)$ bedeutet.

In den folgenden Tabellen 1, 2 und 3 ist eine Zusammenstellung der nach dieser Formel berechneten und der beobachteten Werte von J_r gegeben. Dabei ist J_r in relativen Einheiten ausgedrückt, und zwar so, daß für $p = 0$ $J_r = 1$ ist.

Im Falle von Magnesia usta ist die Oberflächenreflexion so klein, daß man sie vernachlässigen kann, und also D und D_1 gleich Null be-



Tabelle 1. Magnesia usta (Fig. 2).
$\lambda = 580\,m\mu$; $D = 0$; $D_1 = 0$; $b = 0{,}41$; $b_1 = 2{,}82$.

$p =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
J_r beob. . .	1,00	0,98	0,91	0,81	0,72	0,58	0,38	0,23	0,09
J_r ber. . . .	1,00	0,98	0,92	0,83	0,71	0,55	0,39	0,24	0,07
Differenz . .	0,00	0,00	– 0,01	– 0,02	+ 0,01	+ 0,03	– 0,01	– 0,01	+ 0,02

kommt. Das kann durch das kleine Absorptionsvermögen von Magnesiumoxyd erklärt werden. Im entgegengesetzten Grenzfalle, wie z. B. bei Ruß, ist schon die Oberflächenreflexion relativ groß, wie es die Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. Ruß (Fig. 3).
$\lambda = 580\,m\mu$; $D = 0{,}25$; $D_1 = 0$; $b = 0$; $b_1 = 2{,}8$,

$p =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
J_r beob. . .	1,00	1,00	0,85	0,77	0,74	0,54	0,45	0,35	0,32
J_r ber. . . .	0,95	0,94	0,90	0,82	0,74	0,61	0,49	0,37	0,29
Differenz . .	+0,05	+0,06	–0,05	–0,05	0,00	–0,07	–0,04	–0,02	+0,03

Im Falle von Ruß sind die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Zahlen bedeutend, doch ist hier der Beobachtungsfehler auch groß, so daß die Abweichungen in die Fehlergrenzen fallen.

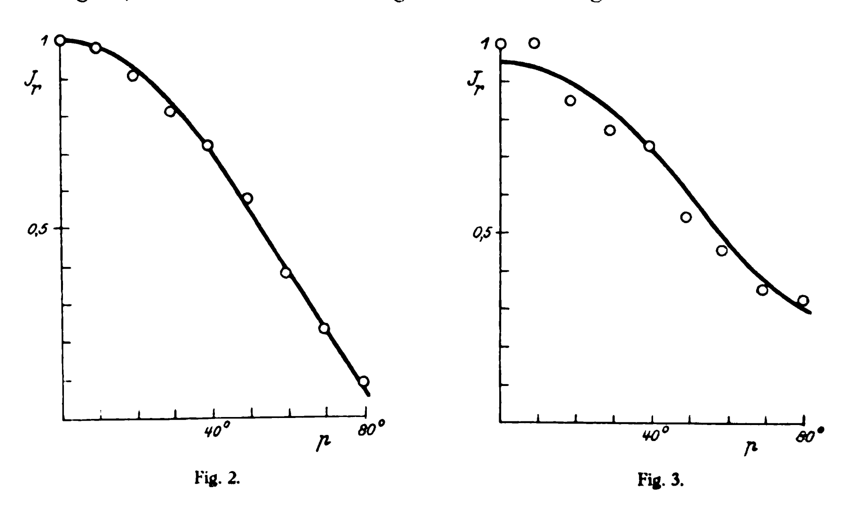


Fig. 2. Fig. 3.

Es sei noch ein Beispiel in Gestalt von einem Wollengewebe gegeben, welches sich nach seinen optischen Eigenschaften zwischen Magnesia usta und Ruß einreiht.

Tabelle 3. Wollengewebe.
$\lambda = 580\,m\mu$; $D = 0{,}07$; $D_1 = 0$; $b = 0$; $b_1 = 3{,}6$.

$p =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
J_r beob. . .	1,00	0,93	0,87	0,80	0,62	0,47	0,36	0,26
J_r ber. . . .	0,97	0,95	0,90	0,80	0,69	0,54	0,38	0,22
Differenz . .	+ 0,03	− 0,02	− 0,03	0,00	− 0,07	− 0,07	− 0,02	+ 0,04

In den beiden letzten Fällen ist D bei allen p konstant, was darauf deutet, daß die Elementarspiegel, von welchen die Komponente D reflektiert wird, so verteilt sind, daß die Möglichkeit der Reflexion für alle Richtungen konstant ist. Doch hat H. Schulz[1]) bereits darauf hingewiesen, daß das nicht immer zutrifft. Es können nämlich im Falle einer glänzenden Oberfläche die Elementarspiegel so gelagert sein, daß das an der Oberfläche reflektierte Licht hauptsächlich in die Richtung der regulären Reflexion geht. Bei unseren Verhältnissen muß in einem solchen Falle bei $p = 0$ ein Maximum für D liegen. Fig. 4 veranschaulicht eine solche Erscheinung für den Fall von schwarzem photographischen Papier.

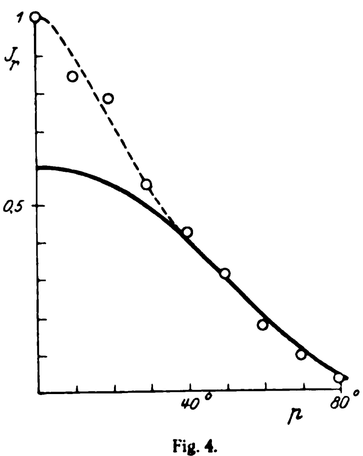


Fig. 4.

Bei größeren Werten von p legen sich die experimentell gefundenen Punkte gut auf die theoretische Kurve, welche der Gleichung

$$J_r = 2 . 4\, B \cos r$$

entspricht. Bei kleineren p ist dagegen die Überlagerung von Glanzlicht deutlich zu bemerken.

Entsprechende Zahlen gibt die folgende Tabelle 4.

Tabelle 4. Schwarzes Papier (Fig. 4).
$\lambda = 580\,m\mu$.

$p =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
J_r beob. . .	1,00	0,84	0,78	0,55	0,42	0,31	0,17	0,09	0,03
J_r ber. . . .	0,60	0,58	0,55	0,49	0,41	0,31	0,21	0,11	0,04
Differenz . .	**+0,40**	**+0,26**	**+0,23**	+0,06	+0,01	0,00	−0,04	−0,02	−0,01

[1]) Hans Schulz, ZS. f. Phys. **31**, 496, 1925.

Dieselbe Erscheinung ist bei Chromgelb ($PbCrO_4$) zu beobachten, welches mit etwas Gummi auf Papier aufgetragen ist. Dabei ist der Glanz relativ stärker für Blau ($\lambda = 480$ mμ) als für Gelb ($\lambda = 600$ mμ), da Blau mehr absorbiert wird. Das zeigt die Tabelle 5.

Tabelle 5. Chromgelb.
$J_r = 0{,}85 \cos r$ für $\lambda = 600$ mμ; $J_r = 0{,}71 \cos r$ für $\lambda = 480$ mμ.

$p =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	λ
J_r beob.	1,00	0,94	0,83	0,67	0,49	0,41	0,32	0,19	0,07	600
J_r ber.	0,60	0,59	0,57	0,52	0,47	0,39	0,31	0,20	0,10	
Differenz	**+0,40**	**+0,35**	**+0,26**	**+0,15**	+0,02	+0,02	+0,01	−0,01	−0,03	
J_r beob.	1,00	0,79	0,71	0,61	0,38	0,33	0,24	0,13	0,05	480
J_r ber.	0,50	0,49	0,47	0,44	0,39	0,32	0,25	0,17	0,09	
Differenz	**+0,50**	**+0,30**	**+0,24**	**+0,16**	−0,01	+0,01	−0,01	−0,04	−0,04	

Die in dieser Arbeit veröffentlichten Beobachtungsergebnisse sind aus einer größeren Zahl von Messungsreihen herausgegriffen. Sie waren schon im Jahre 1921 ausgeführt, doch konnte ihnen eine eingehende theoretische Deutung erst jetzt, unter anderem nach der erwähnten Arbeit von H. Schulz, gegeben werden.

Moskau, Plechanoff-Institut für Volkswirtschaft, Januar 1926.

Bemerkung zu der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo.

Von **A. Filippov** in Leningrad.

(Eingegangen am 30. Januar 1926.)

Die Intensitätsregel von Burger und Dorgelo versagt in einigen Fällen. Das Intensitätsverhältnis hängt bisweilen von der Hauptquantenzahl n ab.

Nach der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo[1]) ist das Intensitätsverhältnis sämtlicher Dubletts (sp) der Alkalien gleich 2 : 1. Diese Regel ist bei den Messungen an einem Dublett von Na und zwei von K sehr befriedigend erfüllt. Nach den Messungen von Dorgelo[2]) ergab auch das Dublett der blauen Cäsiumlinie $\lambda = 4555$ und 4593, $1s - 3p$ das Intensitätsverhältnis 2 : 1. Dieses Resultat ist im Widerspruch mit den Ergebnissen von Roschdestwensky (Dispersionsmethode)[3]) und Füchtbauer (Absorptionsmethode)[4]). Nach dem Vorschlag von Prof. D. Roschdestwensky habe ich Intensitätsmessungen an der blauen Cäsiumlinie im Emissionsspektrum vorgenommen. Die Anordnung für die Intensitätsmessungen war der von Dorgelo ähnlich. Anstatt der Rauchgläser wurden graue Lichtfilter verwendet. Die Abschwächung des Lichtes mittels dieser Lichtfilter hängt im sichtbaren Teile des Spektrums recht wenig von der Wellenlänge ab. Die Aufnahmen wurden auf panchromatischen Platten von Wratten-Wainrigt und Ilford mit einem Spektrographen von Zeiss gemacht. In einigen Fällen wurden auch die hochempfindlichen Platten von Perutz verwendet. Die Platten wurden auf dem Hartmannschen Mikrophotometer ausgemessen. Es wurden Versuche angestellt mit:

1. dem Bunsenbrenner,
2. dem Bogen,
3. dem Acetylen-Sauerstoffgebläse.

---

[1]) Burger und Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924; Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924.

[2]) Dorgelo, Dissertation Utrecht 1924.

[3]) Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst., Petrograd **2**, Nr. 13. Berlin 1921.

[4]) Füchtbauer und Hofmann, Ann. der Phys. **43**, 96, 1914.

CsCl wurde in die Flamme des Bunsenbrenners mittels des Zerstäubers von Gouy eingeführt. Für das blaue Cäsiumdublett sind folgende Werte erhalten worden.

Konzentration der verwendeten Lösung	Intensitätsverhältnis
1/4 normal	3,8 : 1
1/2 „	3,6 : 1
2 „	3,4 : 1
4 „	3,5 : 1
8 „	3,4 : 1

Die einzelnen Werte der Intensitätsverhältnisse bei der nämlichen Konzentration unterscheiden sich voneinander nicht mehr als um 5 Proz. Nur bei $^1/_4$ normaler Lösung sind größere Unterschiede bemerkbar. In diesem Falle habe ich folgende Intensitätsverhältnisse erhalten:

$1s - 3p_1 \quad \lambda = 4555$
$1s - 3p_2 \quad \lambda = 4593$

Intensitätsverhältnisse: 3,8 : 1; 3,8 : 1; 3,7 : 1; 4 : 1; 3,8 : 1; 3,8 : 1; 3,6 : 1

Der Mittelwert ist 3,8 : 1. Die Exposition mit der $^1/_4$ normalen Lösung betrug 2 bis 2 $^1/_2$ Stunden. Das kontinuierliche Spektrum, welches die Flamme des Bunsenbrenners selbst aussendet, verhinderte, mit noch kleineren Konzentrationen zu arbeiten. Um größere Konzentrationen von Cäsium in der Flamme zu bekommen, wurde ein Stab aus Filtrierpapier mit starker Lösung von CsCl getränkt und in die Flamme des Bunsenbrenners eingeführt. In diesem Falle war das Intensitätsverhältnis 3,4 : 1 bis 3,2 : 1.

Dasselbe Dublett wurde auch im Bogen ausgemessen. Die Kohlen des Bogens wurden mit axialen Bohrungen versehen, mit CsCl ausgefüllt und senkrecht zueinander gestellt. Die Messungen wurden an den von den Kohlen möglichst entfernten Teilen des Lichtbogens vorgenommen. Die Aufnahmen bei kleinen Konzentrationen des Cäsiumdampfes im Bogen wurden ausgeführt, nachdem das Salz in den Bohrungen ausgebrannt war und nur Spuren von Cs zurückblieben. Für das Intensitätsverhältnis wurden die Werte 1,8 : 1 bis 3,2 : 1 erhalten. Die größeren Werte entsprechen kleineren Konzentrationen. Das kontinuierliche Spektrum, welches der Bogen aussendet, hinderte, wie auch im Falle des Bunsenbrenners, mit verschwindend kleinen Konzentrationen zu arbeiten.

Mit dem Acetylen-Sauerstoffgebläse wurden nur zwei Messungen ausgeführt und die Intensitätsverhältnisse 3,2 : 1 und 3,5 : 1 erhalten.

Meine Messungen am Bogen bei großen Konzentrationen (nicht bei kleinen) stimmen mit den Ergebnissen von Dorgelo und Oudt[1]) überein. Was aber meine Messungen an der Bunsenflamme betrifft, so sind sie mit den Resultaten von Oudt in Widerspruch: ich konnte bei derselben Konzentration und unter anderen gleichen Bedingungen keine großen Schwankungen des Intensitätsverhältnisses bemerken. Außerdem nimmt das Intensitätsverhältnis mit wachsender Konzentration bei mir im allgemeinen ab.

Das Intensitätsverhältnis für das blaue Cäsiumdublett ist in der Flamme des Bunsenbrenners, wo die Messungen bei kleinen Konzentrationen infolge des schwächeren Hintergrundes leichter ausführbar sind, immer größer als 3 : 1. Dabei wächst dies Intensitätsverhältnis mit abnehmender Konzentration und man darf annehmen, daß wir im Grenzfalle, bei der Konzentration Null, das Verhältnis 4 : 1 erhalten werden.

In seiner inhaltsreichen Arbeit „Recherches photométriques sur les flammes colorées" hat Gouy[2]) für die Komponente der D-Linie des Natriums bei großen Konzentrationen das Intensitätsverhältnis 1,4 : 1 $(\sqrt{2} : 1)$ gefunden. Dies Resultat haben Ladenburg und Reiche[3]) theoretisch erklärt. Nach ihrer Theorie darf man für das blaue Cäsiumdublett bei großen Konzentrationen das Intensitätsverhältnis 2 : 1 $(\sqrt{4} : 1)$ erwarten. Da das Intensitätsverhältnis von der Selbstumkehrung abhängt, habe ich Versuche mit zwei Bunsenbrennern ausgeführt. Die erste Flamme wurde mit Hilfe des Zerstäubers von Gouy schwach, die zweite mit Filtrierpapier stark mit Cs gefärbt. Das Licht der zweiten Flamme ging durch die erste Flamme hindurch und gelangte auf den Spalt des Spektrographen. Es wurden in diesem Falle für das Intensitätsverhältnis Werte 2,6 : 1 bis 2,8 : 1 gefunden. Die Abweichungen von dem Intensitätsverhältnis 2 : 1 kann man dadurch erklären, daß es nicht möglich ist, für das blaue Cäsiumdublett in der Bunsenflamme genügend große Intensitäten zu erhalten.

Meine Messungen stehen recht gut im Einklang mit den Ergebnissen von Roschdestwensky, welcher nach der Dispersionsmethode für das blaue Cäsiumdublett das Intensitätsverhältnis 4 : 1 erhalten hat. Für die Dubletten $1s - 2p$, $1s - 4p$ und $1s - 5p$ hat Roschdestwensky

[1]) Oudt, ZS. f. Phys. **33**, 656, 1925.

[2]) Gouy, Recherches photométriques sur les flammes colorées. Thèse. Paris 1879.

[3]) Ladenburg und Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913.

bzw. die Werte 2 : 1, 7 : 1 und 9 : 1 gefunden. Daraus ersieht man, daß in der Hauptserie des Cäsiums das Intensitätsverhältnis mit wachsender Hauptquantenzahl zunimmt. Zu demselben Schlusse kommen auch Füchtbauer[1]) und seine Mitarbeiter.

Es ist bemerkenswert, daß Gouy schon vor 50 Jahren für das violette Rubidiumdublett $1s - 3p$ das Intensitätsverhältnis in Emission 2,9 : 1 gefunden hat[2]). Dies Resultat von Gouy wurde teilweise durch die Arbeiten von Bevan[3]) und Roschdestwensky bestätigt. Die genauere Arbeit von Roschdestwensky gibt für das erwähnte Rubidiumdublett das Intensitätsverhältnis 2,5 : 1. Es ist noch zu erwähnen, daß Bevan[4]) in seinen Arbeiten über die Absorption des Rubidiumdampfes das Anwachsen des Intensitätsverhältnisses bei der Zunahme der Hauptquantenzahl n bemerkte.

Zusammenfassend ist zu schließen, daß die Intensitätsregel von Burger und Dorgelo in einigen Fällen versagt und das Intensitätsverhältnis von der Hauptquantenzahl n abhängt.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. D. Roschdestwensky für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Ferner habe ich Herrn A. Lebedew für das liebenswürdige Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, zu danken.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, November 1925.

[1]) Füchtbauer und Bartels, ZS. f. Phys. **4**, 337, 1921.

[2]) Zu diesem Werte ist Gouy mittels komplizierter Rechnungen durch Extrapolation auf Grund dreier Messungen gekommen. Durch graphische Extrapolation kann man aus seinen Messungen beliebige Werte zwischen 2,2 : 1 und 3 : 1 erhalten.

[3]) Bevan, Proc. Roy. Soc. **85**, 58, 1911.

[4]) Derselbe, ebenda **83**, 421, 1910, und **86**, 325, 1912.

Berichtigung

zu der Arbeit von Gerold v. Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem[1]).

Die Formel (22) S. 155 muß lauten:

$$b_1 = \frac{1}{2}, \quad b_2 = \frac{1}{4}, \quad b_3 = \frac{1}{12}, \quad b_4 = 0, \quad b_5 = -\frac{1}{48} \text{ usw.}$$

(statt $b_1 = \frac{1}{2}, \quad b_2 = \frac{1}{4}, \quad b_3 = \frac{5}{24}, \quad b_4 = \frac{29}{192}$ usw.)

ferner die Formel (23) S. 156:

$$\xi = \frac{2}{3} f - \frac{\text{Const}}{f^2}$$

(statt .... f^3). Die weiteren Entwicklungen sind richtig.

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 150 bis 160, 1926.

Über die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten.

Von **G. v. Hevesy** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 8. Februar 1926.)

Anschließend an die Versuche von Joffé und Zechnowitzer über die Leitfähigkeit von plastisch deformiertem NaCl wird die Anschauung der „Auflockerung“ von Kristallgittern präzisiert.

Im Falle des $NaNO_3$ wurde vom Verfasser[1]), in dem des NaCl von D. v. Seelen[2]) gezeigt, daß die Leitfähigkeit eines Salzes stark ansteigt, wenn man einen Einkristall schmilzt und dann wieder erstarren läßt, ihn also in den mikrokristallinen Zustand überführt. A. Joffé und E. Zechnowitzer[3]) haben kürzlich gefunden, daß, wenn man einen Einkristall nicht durch Schmelzen, sondern durch plastische Deformation in ein kristallines Aggregat überführt, die Leitfähigkeit nicht verändert wird; sie beobachten aber eine Leitfähigkeitserhöhung jedesmal, wenn neue Flächen durch Sprünge entstanden sind, und neigen deshalb der Deutung zu, die größere Leitfähigkeit des aus der Schmelze entstandenen Kristallaggregats einer Oberflächenleitung an den Kristallkörnern zuzuschreiben. Die Feststellung von Joffé und Zechnowitzer ist in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die A. Obrutschewa und der Verfasser[4]) bei der Untersuchung des mit der Leitfähigkeit verwandten Vorganges der Selbstdiffusion in festem Blei (von radioaktivem in inaktives Blei) gemacht haben. Während die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in festem Blei durch Schmelzen und Wiedererstarren des Einkristalles eine beträchtliche Erhöhung erfuhr, konnte bei der plastischen Deformation (Ziehen) von Einkristallen keine Änderung der Platzwechselgeschwindigkeit der Bleiatome festgestellt werden. Im Zusammenhange mit der obigen Mitteilung heben nun Joffé und Zechnowitzer hervor, daß vom Verfasser dieser Notiz und von verschiedenen anderen eine Vorstellung vertreten werde, die sich in der Weise charakterisieren lasse, daß die Dissoziation wesentlich durch schlechte Stellen des Kristallgitters, durch seine „Auflockerung“ bedingt sei, und daß die Grundlage für diese Anschauung in der Beobachtung liegen sollte, daß ein Kristallaggregrat

[1]) ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922.
[2]) Ebenda **29**, 125, 1924.
[3]) Ebenda **35**, 442, 1926.
[4]) Nature **115**, 674, 1925.

eine viel größere Leitfähigkeit aufweist als ein regelrecht gebildeter Einkristall. Es sei hierzu die Bemerkung erlaubt, daß der Ausdruck „Auflockerung“ von Kristallgittern vom Verfasser nicht im obigen Sinne gebraucht wurde und auch nicht auf Grund der obenerwähnten Versuche. Es sollte vielmehr nur zum Ausdruck gebracht werden, daß der allein bei sehr tiefer Temperatur existierende ideale elektrolytische Isolator bei Erhöhung der Temperatur infolge der Zufuhr von thermischer Energie sich vom idealen Zustande immer mehr entfernt, mehr und mehr „aufgelockert“ wird und dadurch einen steigenden Materietransport ermöglicht [1]). Mit einer solchen Aussage sollte nie gemeint werden, daß die Stellen dieser thermischen Auflockerung durch bestimmte, im Kristall vorhandene „schlechte Stellen“ von vornherein festgelegt seien; einzig bei der Leitfähigkeitserhöhung durch Zusätze sollte in gewissem Sinne von einer besonders großen Disposition zur Auflockerung an bestimmten Stellen im Kristalle die Rede sein.

Während die Zufuhr von thermischer Energie das allgemeinste und nächstliegendste Mittel ist, den idealen Kristall aufzulockern, führen auch andere Wege dazu, wie z. B. die Bestrahlung mit einer wirksamen Wellenlänge oder einer korpuskularen Strahlung [2]). Bei dem Beispiel der Auflockerung durch Bestrahlung dürfte es sich um einen Zwischenfall

---

[1]) „Schwingen die Ionen asymmetrisch um ihre Ruhelage, so werden einzelne Ionen entsprechend ihrem extremen Energiewert extrem ausschwingen und dabei auf den Platz eines anderen Ions gelangen können. Es folgt nun aus der Natur des Gitteraufbaues, daß, wenn ein Baustein des Gitters entfernt wird, die benachbarten Atome, die ja infolge der Wechselwirkung mit den Nachbaratomen in ihrer Gleichgewichtslage festgehalten werden, in Mitleidenschaft gezogen werden. Es entstehen derart aufgelockerte Stellen im Kristallgefüge, die, bald an einer, bald an anderer Stelle des Kristalls auftretend, einen Materietransport durch den Kristall hindurch ermöglichen. Mit zunehmendem Energiegehalt, also mit zunehmender Temperatur, nimmt die Zahl der extrem schwingenden Atome, also auch der Auflockerungsgrad des Kristalles zu, dessen steiler Temperaturverlauf uns den der Leitfähigkeitskurve wiedergibt. Als Maß des Auflockerungsgrades betrachtet man am zweckmäßigsten das Verhältnis der Leitfähigkeit dicht oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes, d. h. den Leitfähigkeitssprung am Schmelzpunkt.“ (Hevesy, ZS. f. phys. Chem. **101**, 343, 1922.) Die Anschauung, daß die Leitfähigkeit grundsätzlich an das Vorhandensein von Kristallgitterporen geknüpft ist, wird dagegen neuerdings von A. Smekal vertreten (Phys. ZS. **26**, 707, 1925). Wir möchten uns dieser letzteren Anschauung nur insofern anschließen, daß solche Poren, falls sie vorhanden sind, was vielleicht oft in hohem Maße der Fall ist, zur Leitfähigkeit sehr stark beitragen können.

[2]) Vgl. die bekannten Untersuchungen von B. Gudden und R. Pohl in dieser Zeitschrift, in welchen sich verschiedene Beispiele eines solchen Verhaltens belichteter elektrolytischer Leiter finden, ferner den zusammenfassenden Bericht von B. Gudden, Ergebnisse der exakten Naturw. **3**, 116, 1924.



handeln, indem hier das Auftreten aufgelockerter Stellen vorübergehend oder bleibend durch die äußeren Einwirkungen bedingt wird, und zwar an Stellen im Kristall, die nicht von vornherein ausgezeichnet zu sein brauchen. Aus der Beobachtung, daß eine erstarrte $NaNO_3$-Schmelze besser leitet als ein Einkristall, glaubte der Verfasser schließen zu dürfen, daß man durch Ersetzen eines Einkristalls durch ein Kristallaggregat gleichfalls eine Auflockerung erzielen könne. Falls man nun auch aus der Feststellung von Joffé und Zechnowitzer schließen darf, daß die letztgenannte spezielle Art von Auflockerung nicht immer eintritt, glauben wir doch, daß hieraus kein Argument gegen die Richtigkeit der sich im übrigen bewährenden Auflockerungsanschauung erhoben werden kann. Im Gegenteil kann man in gewissem Sinne die durch Joffé und Zechnowitzer bei der Entstehung von Rissen beobachtete Leitfähigkeitserhöhung und die von Smekal so stark betonte Porenleitung als eine Art von Auflockerung auffassen, es kann nämlich das Fehlen von Nachbaratomen der an der Oberfläche liegenden Ionen als Grund für eine besonders leichte Beweglichkeit dieser angesprochen werden.

Kopenhagen, Institut für theoretische Physik, 29. Januar 1926.

Mitteilung aus dem Röntgeninstitut der Universität Bonn.

Energiemessungen an Röntgenstrahlen.

Von **H. Kircher** und **W. Schmitz**.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 10. Februar 1926.)

Es werden verschiedene Methoden der absoluten Energiemessung an Röntgenstrahlen beschrieben und die Ergebnisse mit den unter gleichen Bedingungen jeweils erhaltenen „R"-Werten, bzw. mit der hieraus errechneten Ionisationsenergie verglichen. Es zeigt sich, daß der Energieverbrauch für ein gebildetes Ionenpaar im langwelligen Teil des Spektrums konstant ist.

Allgemeine Gesichtspunkte. Die zur Messung der Röntgenstrahlenmenge verwendeten verschiedenen Wirkungen dieser Strahlen gestatten im allgemeinen keine Übersicht über die absolute Größe der Röntgenenergie.

Berücksichtigt man die physikalischen Grundlagen dieser Instrumente (Ionisationswirkung, Änderung der Leitfähigkeit, chemische Veränderungen), so läßt sich ersehen, daß ihre Anzeigewerte dem folgenden Gesetze entsprechen müssen:

Ist α der Absorptionskoeffizient des aktiven Stoffes, i die pro Zeiteinheit (t) auffallende Intensität, so ist die zur Wirkung kommende Strahlenenergie nach Grebe[1]) „die effektive Energie":

$$E = \alpha \cdot i \cdot t \cdot \beta,$$

worin β ein dem Instrument eigentümlicher, unbekannter Faktor ist, der wie α von der Wellenlänge abhängen kann.

Gelingt es, diesen Faktor für die gebräuchlichen Instrumente zu bestimmen, so lassen sich ihre Angaben auf absolute Energiemessungen beziehen, sobald der Absorptionskoeffizient bekannt ist.

Durch Vergleich der Angaben eines in der Praxis gebräuchlichen Instruments mit absoluten Intensitätsmessungen im Energiemaß bei bekannter Strahlung läßt sich also der Faktor β errechnen.

Solche Messungen sind bereits von Boos[2]) mit Bolometern versucht worden. Weitere Messungen haben Bouwers[3]), ferner Berthold und Glocker[4]), neuerdings Aurén[5]) ausgeführt. Luftthermometrische Mes-

[1]) L. Grebe, Strahlentherapie **21**, 306, 1926.
[2]) B. Boos, ZS. f. Phys. **10**, 1, 1922.
[3]) A. Bouwers, Diss. Utrecht 1924.
[4]) R. Berthold und R. Glocker, ZS. f. Phys. **31**, 259, 1925.
[5]) T. E. Aurén, Meddel. fran K. Vet. Akads. Nobelinst. **6**, Nr. 13, 1925.



sungen sind von Grebe und Kriegesmann[1]) beschrieben. Die verschiedenen Messungen lassen sich jedoch nicht in Übereinstimmung bringen, woran zum Teil, wie Grebe gezeigt hat, die ungenügende Kenntnis des Absorptionskoeffizienten bei kurzen Wellen die Schuld hat[2]) (siehe auch Küstner, Ionisationswirkung der Röntgenstrahlen, S. 260).

Die hieraus sich ergebenden, unverkennbaren Schwierigkeiten haben wir durch Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte zu überwinden versucht:

1. Ausdehnung der Messungen auf längere Wellen, bei denen die Schwierigkeiten der Absorptionskoeffizientenbestimmung wegfällt.

2. Steigerung der Strahlungsintensität durch Verwendung von Höchstleistungs-Röntgenröhren.

3. Verfeinerung der Meßgeräte an Empfindlichkeit, Genauigkeit und Zuverlässigkeit.

4. Große Anzahl der Messungen.

Apparaturen: Unsere Messungen sind mit einer Müller-Materialuntersuchungsröhre mit Lindemannfenster (Belastbarkeit 100 mA, 50 kV) im langwelligen Gebiet, mit einer Radiologieröhre im kurzwelligen Teil des Spektrums ausgeführt.

Die Veränderung des Strahlengemisches wurde durch Variation der Spannung, der Stromstärke sowie der Filterung erreicht. Die mittlere Wellenlänge wurde genau an der Stelle bestimmt, wo sich später das absolute Meßgerät befand. Außerdem wurde darauf geachtet, daß die Strahlen dieselben Verhältnisse fanden, wie bei dem absoluten Meßgerät. Es hat sich dieses nach früheren Erfahrungen als notwendig erwiesen. Der Abstand vom Fokus bis zur Mitte der verwendeten Ionisationskammer betrug 35, 40 und 70 cm (siehe Tabelle 1),

Zur Wellenlängenbestimmung wurden einem Grundfilter gleiche Zusatzfilter zugesetzt, bis das Verhältnis der Abfallzeiten auf 0,3 Proz. konstant war. Zu den sich hieraus ergebenden μ/ϱ-Werten wurde die zugehörige Wellenlänge aus Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, entnommen.

Kontrollmessungen nach den eigentlichen Energiemessungen ergaben die gleiche Wellenlänge, so daß also eine Änderung der Strahlenart im Laufe der Messungen nicht zu befürchten war. Um festzustellen, in-

[1]) L. Kriegesmann, ZS. f. Phys. **32**, 542, 1925.

[2]) Bei der Kriegesmannschen Absolutbestimmung (l. c.) ist in der Messung des Widerstandes im Kompensationsgefäß anscheinend infolge eines unsicheren Kontaktes ein Fehler unterlaufen, wodurch der Wert zu groß wird.



wieweit die Homogenität der Strahlen einen Einfluß auf das Ergebnis hat, sind einige Messungen mit rein monochromatischer Strahlung ausgeführt.

Hierzu diente eine Lilienfeldröhre mit Molybdänantikathode (benutzt wurde die Molybdän-K_α-Linie, eventuell noch gefiltert mit Zirkonoxyd nach Hull). Außerdem verwandten wir eine Kupferröhre (Fabrikat Müller) ebenfalls mit Lindemannfenster, so daß die Kupfer-K_α-Strahlung restlos ausgenutzt werden konnte.

Von den verwendeten Hochspannungseinrichtungen erwies sich die Radio-Silexapparatur (Koch & Sterzel) als besonders brauchbar, so daß die meisten Messungen mit dieser ausgeführt wurden. Bei gleicher primär gemessener Kilo-Voltzahl waren die mit einer Siemens-Diagnostikapparatur erhaltenen Wellenlängen infolge des größeren, sekundären Spannungsabfalls durchweg weicher:

Ohmscher Widerstand der Sekundärseite Siemens . . . 26000 Ω
„ „ „ „ Silex . . . . 4000 Ω

Tabelle 1.

Apparatur	Röhre		Belastung		Filter		μ/ϱ	λ	Abstand
	Fabrik	Antikath.	kV	mA	d mm	Mat.		Å	mm
Silex	Müller	Kupfer	40	8	—	—	—	1,540	400
Siemens	„	Wolfram	20	20	0,2	Al.	13,88	0,983	350
Silex	„	„	30	40	0,6	„	7,7	0,815	350
Siemens	„	„	20	10	0,2	„	7,16	0,796	350
„	„	„	30	20	0,6	„	6,05	0,753	350
Silex	„	„	30	20	0,6	„	5,30	0,715	350
„	Lilienfeld	Molybdän	30	5	Zirkonfilter		—	0,715	400
„	„	„	30	5	—	—	—	0,710	400
Siemens	Müller	Wolfram	30	10	0,6	Al.	3,02	0,588	350
Silex	„	„	40	40	1,2	„	2,89	0,580	350
Siemens	„	„	40	10	1,2	„	2,32	0,540	350
Silex	„	„	40	20	1,2	„	2,28	0,530	350
„	„	„	50	40	2,5	„	2,00	0,520	350
„	„	„	40	10	1,2	„	1,85	0,493	350
„	„	„	50	20	2,5	„	1,69	0,480	350
„	„	„	50	10	2,5	„	0,922	0,390	350
„	Radiologie	„	50	4	0,0075	Cu	8,60	0,370	700
„	„	„	60	4	0,01004	„	7,16	0,354	700
„	„	„	70	4	0,0257	„	2,64	0,245	700
„	„	„	80	4	0,0415	„	2,11	0,231	700
„	„	„	100	4	0,0573	„	1,64	0,210	700

ϱ/μ aus Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, entnommen.

Luftthermometrisches Intensitätsmeßgerät. Das Prinzip der luftthermometrischen Messung ist von Grebe angegeben: „Die Absorption

der Wellenstrahlen kann in einem geeigneten Absorber, der sich in einem energetisch abgeschlossenen Luftraum befindet, stattfinden. Die dabei erfolgende Druckzunahme der Luft ist ein Maß für die im System aufgenommene Energie, die durch die Bewegung eines in einer Kapillare befindlichen Flüssigkeitsfadens veranschaulicht wird. Ihre Messung geschieht am eindeutigsten nach einer Kompensationsmethode, indem in einem gleich großen, ebenso gegen Wärmeabgabe und Wärmeaufnahme gesicherten Luftraum ein dem Absorber identischer Körper durch einen

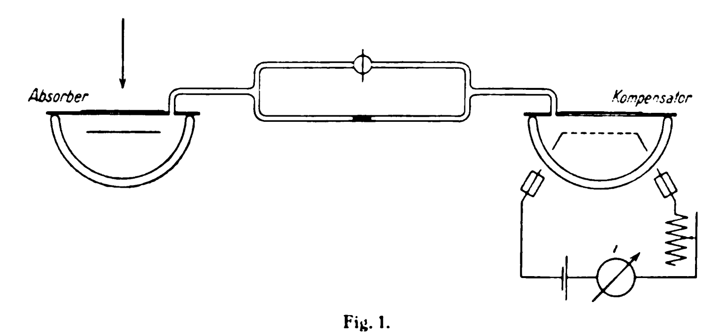


Fig. 1.

elektrischen Strom von bestimmter Stärke geheizt wird, so stark, daß bei beiderseitiger Energiezufuhr keine Verschiebung des Indikators stattfindet. Damit ist die Bestimmung der Strahlenwärme auf die der Stromwärme zurückzuführen."

Das Meßgerät (Fig. 1) bestand aus zwei Dewarschen Gefäßen von etwa 235 ccm Inhalt. In einem befand sich als Absorber eine Bleiplatte von 0,025 cm Dicke und 4 $\times$ 4 cm Fläche. In dem anderen Gefäß war als Kompensator eine gleiche Bleiplatte, jedoch zu 16 schmalen Streifen eingeschnitten, die zusammen mit dem im Gefäß befindlichen Teile der Zuleitungen einen Widerstand von 0,228 Ohm hatten. Die Gefäße sind mit Glasplatten verschlossen, die ein Fenster aus 0,1 cm dickem Hartgummi für den Eintritt der Strahlen hatten. Beide Gefäße sind durch eine Kapillare verbunden, in welcher sich ein Alkoholtropfen befand. Die Bewegung des Tropfens wurde durch ein Mikroskop mit 100facher Vergrößerung beobachtet. Ein nebenliegendes, absperrbares Rohr erlaubt den Druckausgleich bei Nichtgebrauch. Das ganze System wurde wiederholt auf Dichtigkeit mit einem Manometer geprüft.

Zum Schutze gegen Wärmebewegung im Beobachtungsraum war die Apparatur in einer mit blanker Kupferfolie bekleideten Kiste untergebracht, deren Innenraum mit Kapok ausgefüllt war. Die Kiste stand

auf einem nach drei Seiten beweglichen Gestell (um die Kapillare wagerecht einzustellen) und wurde durch eine Bleiwand vor unbeabsichtigten Strahlen geschützt. Nach Heben einer Bleitür konnten die Strahlen durch eine doppelte Blende durch das Hartgummi des Meßgefäßes auf den Absorber fallen.

Ausführung der Messungen. Das Gerät wird bei offenem Ausgleichsrohr wagerecht eingestellt. Nach Verschließen des Hahnes wird der vollkommene Temperaturausgleich, der an dem Stillstehen des Tropfens während längerer Zeit zu erkennen ist, abgewartet (etwa 1 bis 2 Stunden). Erst dann läßt man Strahlen auffallen und kompensiert die eintretende Tropfenwanderung durch Einschalten des Heizstromes.

Die Kompensation wurde möglichst über 5 Minuten aufrechterhalten. Das erste Ergebnis wurde stets nur als vorläufig betrachtet und durch mehrere Messungen nachgeprüft. Die in Tabelle 2 enthaltenen Werte sind Mittelwerte.

Tabelle 2. Luftthermometrische Messungen.

λ Å	i mA	E Erg/cm²	λ Å	i mA	E Erg/cm²
15,40	8,6	10,5	0,530	60	512
0,983	12,5	22	0,520	85	1050
0,815	35	174	0,493	55	430
0,796	13,75	27	0,480	70,5	703
0,753	32	145	0,390	69	680
0,715	24	82	0,370	27,5	109 111[1]
0,715	14	27,8	0,354	31	137 141
0,710	21	62,5	0,245	38	205 226
0,588	27,8	110	0,231	42	250 290
0,580	69	680	0,210	53	400 493
0,540	35	174			

Konstanten: $R = 0{,}228$ Ohm, $f = 16\,\text{cm}^2$.

Eine noch mögliche Wärmezuleitung von außen durch die Stromzuleitungen wurde durch wärmegeschützte, größere Bleikörper, die als Wärmekondensatoren in die Zuleitung eingeschaltet waren, vermieden.

Der Heizstrom ist mit einem Nadir-Normalinstrument (Meßbereich 120 mA) gemessen worden.

Aus der Formel

$$E = \frac{i^2 \cdot w}{f} \cdot 10^7$$

erhält man die Strahlungsenergie in Erg/cm².

[1]) Erhöht gemäß Tabelle 3.

Die Durchlässigkeit des Absorbers ist gemäß Tabelle 3 berücksichtigt worden (nach Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, errechnet).

Tabelle 3.

λ in Å	0,370	0,354	0,245	0,231	0,210
Nicht absorbierter Anteil in Prozenten . .	2	3	10	16	23

Bolometrisches Intensitätsmeßgerät. Die große Verschiedenheit der bisherigen Ergebnisse von Röntgenintensitätsmessungen ließen es geraten erscheinen, auf einem zweiten, unabhängigen Wege die absoluten Messungen nachzuprüfen.

Hierfür verwandten wir ein Bolometer in der von Paalzow und Rubens angegebenen Schaltung (Fig. 2).

Die Brückenschaltung ist vollkommen symmetrisch aufgebaut, um Absorber und Kompensator beliebig austauschen zu können. Beide bestehen aus einem vierteiligen Flachspulensystem aus Bleidraht als Widerstandsmaterial. Jeder der vier Widerstände von Absorber und Kompensator ist auf 25,5 Ohm bei Zimmertemperatur abgeglichen, so daß der Kombinationswiderstand eines Spulensystems ebenfalls 25,5 Ohm beträgt.

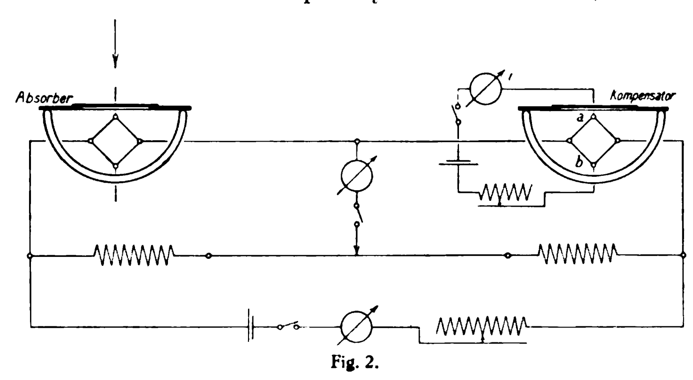


Fig. 2.

Diese Anordnung bietet den Vorteil, daß dem Kompensator bei *a* und *b* Heizstrom zugeführt werden kann, ohne daß dieser das übrige Brückensystem durchfließt. Als Nullinstrument diente ein Siemens-Spiegelgalvanometer, die Meßbrücke war von dem Land- und Seekabelwerke, Köln-Nippes, geliefert, dem Brückendraht war zur Erleichterung der Nulleinstellung ein zehnfach so großer, fester Widerstand vorgeschaltet.

Die zur Errechnung der Strahlenenergie erforderliche Kenntnis der absorbierenden Fläche ist zur Kontrolle der direkten Messung noch aus einer Röntgenaufnahme des Absorbers ermittelt worden (15,1 cm^2).

Die Abgleichung der Kompensatorbrücke gelingt nicht absolut genau, der durch die Fehlabgleichung in das übrige Brückensystem fließende Strom betrug jedoch unter 10^{-7} Amp., so daß eine Fälschung der Ergebnisse hierdurch nicht möglich ist.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Gerätes ist der Kompensator ohne Bestrahlung während einer Minute mit 10 Erg (elektrisch) geheizt, der hiernach gemessene Brückenstrom ergab 5 Skalenteile Ausschlag (Abgleichung auf 0,1 Skalenteile möglich).

Ausführung der Bolometermessung. Die Systeme müssen ebenso wie bei dem Luftthermometer vollkommen gleiche Temperaturverhältnisse vor der Messung haben. Hiervon überzeugt man sich durch gelegentliches, kurzzeitiges Einschalten des Meßstromes. Dieser darf auch während der eigentlichen Messung nur ganz kurz eingeschaltet werden, da er selbst heizend wirkt und die in den Gefäßen nicht ganz gleiche Wärmeableitung das Resultat fälschen würde.

Der eigentliche Kompensationsstrom — während der Brückenmessung momentan abgeschaltet — wurde, wie vorher mit einem Nadirinstrument (Meßbereich 6 mA) gemessen. — Aus Tabelle 4 ersieht man, daß die Ergebnisse mit den luftthermometrisch gemessenen Werten gut übereinstimmen (die mehrfach hintereinander liegende Wicklung erübrigt eine Korrektur für die Bleidurchlässigkeit).

Tabelle 4. Bolometriche Messungen.

λ Å	i mA	E Erg/cm²	λ Å	i mA	E Erg/cm²
1,54	0,75	9,6	0,354	3	153
0,71	1,90	61	0,245	3,6	220
0,37	2,6	115	0,231	4	273

Konstanten: $R = 25{,}5$ Ohm, $f = 15$ cm².

Ionisationsmessungen. Das Verhältnis der Ionisationswirkung der Röntgenstrahlen zur absoluten Energie beansprucht infolge der Standardisierungsbestrebungen heute das meiste Interesse und ist deshalb von uns zunächst bestimmt worden.

Für die Ionisationsmessung wurde eine zylindrische Kammer aus steifer Pappe von 12,7 cm Länge und 10 cm Durchmesser angefertigt. Die Maße der Ionisationskammer sind nach Angaben von Grebe und Martius (Strahlentherapie **20**, 131, 1925) gewählt und entsprechen den für Ionisationskammern von Behnken und Holthusen aufgestellten

Forderungen. Die Wände sind graphitiert, als Elektrode wurde ein graphitierter Stab durch die ganze Länge der Kammer geführt (erforderlich nach Messungen von Gaertner, da sonst die Sättigungsspannung viel höher liegt als in diesem Falle). Diese Elektrode wurde nicht von Strahlen getroffen. Durch Bernsteinisolation führte eine Verbindung zum Elektrometer. Die Aufladung erfolgte durch Anodenbatterien. Das System Kammer–Elektrometer war geerdet und gegen Streustrahlen durch einen Bleikasten geschützt. Vor der Kammer befand sich im Bleischutz eine doppelte Blende (0,6 cm Durchmesser), die die Einstellung auf den Fokus unterstützte. Es wurde besonders darauf geachtet, daß sich hinter der Kammer auf einem Leuchtschirm ein gleichmäßig heller Kreis abbildete. Zur Kontrolle, daß nur die durch die Kammer gehende Strahlung in ihrer Wirkung gemessen wurde, wurde vor dem Versuchen die Blende mit Blei abgeschirmt, das Elektrometer zeigte dann, selbst nach längerer Zeit, keinen Abfall.

Tabelle 5. Absorptionskoeffizienten.

λ	$\frac{\mu}{\varrho}$ Wasser	$\frac{\sigma}{\varrho}$ Luft	$\frac{\bar{\mu}}{\varrho}$	$\bar{\mu}$
1,540	—	—	—	$12{,}9 \cdot 10^{-4}$ monochrom. Cu K_α
0,983	2,45	0,19	2,26	2,74
0,815	1,6	0,19	1,41	1,71
0,796	1,49	0,19	1,30	1,575
9,753	1,27	0,19	1,08	1,31
0,715	1,1	0,19	0,91	1,1
0,715	1,1	0,19	0,91	1,1 monochrom. Mo K_α
0,710	—	—	—	1,0
0,588	0,67	0,185	0,485	0,585
0,580	0,66	0,185	0,455	0,550
0,540	0,59	0,18	0,41	0,496
0,530	0,55	0,18	0,37	0,460
0,520	0,52	0,18	0,34	0,41
0,493	0,480	0,18	0,3	0,363
0,480	0,462	0,18	0,282	0,340
0,390	0,332	0,18	0,152	0,184
0,370	0,312	0,175	0,137	0,169
0,354	0,296	0,174	0,121	0,148
0,245	0,226	0,168	0,058	0,0713
0,231	0,217	0,164	0,053	0,0651
0,210	0,204	0,16	0,044	0,0500

$\frac{\mu}{\varrho}$ aus Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik.

$\frac{\sigma}{\varrho}$ Phys. Rev. **22**, 498, 1923 (Compton).

Die Kapazität des Systems wurde mit einem nach Gerdien geeichten Normalkondensator nach der Methode von Wulf[1]) bestimmt und mit einer Kapazitätsmeßbrücke von Seibt verglichen, wir erhielten in guter Übereinstimmung 37,5 cm.

Die ebenfalls sorgfältigst bestimmte Potentialdifferenz zwischen den abgelesenen Skalenteilen ist aus den jeweiligen Konstanten zu ersehen. Die Aufladung erfolgte mit 270 Volt, höhere sowie niedere Spannung änderte die Abfallzeiten nicht, wir hatten also Sättigungsstrom.

Der Abstand Fokus bis Kammermitte ist, wie schon erwähnt, stets analog den absoluten Messungen gewählt (35, 40 und 70 cm).

Nach den Vorschriften der Standardisierungskommission der deutschen Röntgengesellschaft bezeichnet man im Anschluß an den Vorschlag von Behnken mit „*R*“ die pro Volumeneinheit bestrahlter Luft unter Ausschaltung von Wandwirkungen bei Ausnutzung der gesamten Ionisationswirkung, also bei Sättigungsstrom gemessene Anzahl der elektrostatischen Einheiten (760 mm Luftdruck 16° C).

Tabelle 6. Ionisationsmessungen.

λ Å	$\bar{\mu}$	v ccm	$V_1 - V_2$ Volt	t Sek.	J in „R“/sec	E
1,540	12,9 . 10^{-4}	5,4	47	5,93	0,183	298 . 10^{8}
0,983	2,74	5,45	50,5	14,5	0,08	615
0,815	1,71	4,35	50,5	3,6	0,403	4930
0,796	1,575	5,45	50,5	18,12	0,0635	855
0,753	1,31	4,35	50,5	5,62	0,259	4140
0,715	1,10	5,45	50,5	8,8	0,1305	2789
0,715	1,10	5,40	47	23,84	0.0457	87,5
0,710	1,0	5,40	47	12,23	0,089	187
0,588	0,585	5,45	50,5	12,33	0,094	3365
0,580	0,55	4,35	50,5	2,66	0,545	20700
0,540	0,496	5,45	50,5	9,16	0,126	5360
0,530	0,46	4,35	50,5	4,4	0,329	15000
0,520	0,41	4,35	50,5	2,56	0,566	29000
0,493	0,363	4,35	50,5	6,96	0,208	12000
0,480	0,34	4,35	50,5	4,7	0,318	19000
0,390	0,184	4,35	50,5	8,8	0,165	18800
0,370	0,169	4,35	50,5	66,8	0,0217	2800
0,354	0,148	4,35	50,5	59,24	0,0245	3590
0,245	0,0713	4,35	50,5	85,12	0,017	5050
0,231	0,0651	4,35	50,5	76,16	0,019	6130
0,210	0,05	4,35	50,5	60,9	0,0239	10000

[1]) Wulf, Phys. ZS. **26**, 353, 1925

Aus den erhaltenen Abfallzeiten des Elektrometers (t) ergeben sich die „R“-Werte gemäß folgender Formel:

$$J_{(\text{in „}R\text{“}|\text{sec})} = \frac{C \cdot (V_1 - V_2)}{300 \,.\, t \,.\, v},$$

worin C in Zentimeter, $V_1 - V_2$ in Volt, t in Sekunden, v in Kubikzentimeter einzusetzen ist.

Tabelle 7. Kontrollmessungen.

λ Å	$\bar{\mu}$	v ccm	$V_1 - V_2$ Volt	t Sek.	J in „R“/sec	E
1,54	$12{,}9 \,.\, 10^{-4}$	5,40	47	5,93	0,183	$298 \,.\, 10^9$
0,71	1,00	5,40	47	12,23	0,089	1870
9,37	0,169	4,35	50,5	66	0,0219	2730
0,354	0,148	4,35	50,5	60	0,0241	3400
9,245	0,0713	4,35	50,5	85,2	0,017	5000
0,231	0,0651	4,35	50,5	78	0,0183	6000

Tabelle 8. Luftthermometrische Messungen.

λ Å	E pro R	Volt pro Ionenpaar
1,54	57,5	22,3 monochrom. CuK_α
0,983	275	22,5
0,815	430	22,2
0,796	428	20
0,753	560	22
0,715	625	20,4
0,715	610	20 monochrom. MoK_α
0,71	705	21
0,588	1 170	20,6
0,58	1 250	20,7
0,54	1 380	20,4
0,53	1 550	21,4
0,52	1 850	22,7
0,293	2 080	22,5
0,48	2 270	23,2
0,39	4 130	22,8
0,37	5 100	25
0,354	5 770	25,2
0,245	13 000	28,3
0,231	15 200	29,8
0,21	20 500	31

Die der pro Volumeneinheit absorbierten Energie entsprechende Ionisierung erhält man durch Division mit dem wahren Absorptionskoeffizienten $\bar{\mu}$. Wenn man noch statt der elektrostatischen Einheit auf die Ladung des Elektrons bezieht, so wird

$$\varepsilon = \frac{J_{(\text{in „}R\text{“})}}{\bar{\mu} \,.\, 4{,}77} \cdot 10^{10}.$$

Die benutzten Absorptionskoeffizienten sind die von Richtmyer und Hewlett (Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik) für Wasser bestimmten, davon wurden die nach den Comptonschen Theorie geforderten Streukoeffizienten abgezogen (Phys. Rev. 22, 498, 1923).

Tabelle 9. Bolometrische Messungen.

λ Å	E pro R	Volt pro Ionenpaar
1,54	52,5	20,3 monochrom. Cu K_α
0,71	685	20,5 „ Mo K_α
0,37	5 500	26,4
0,354	6 350	27,3
0,245	12 900	28,6
0,231	14 600	28,8

Man erhält auf diese Weise die Energie pro gebildetes Elektron. Drückt man die Energie durch die Werte der Spannung aus, durch die

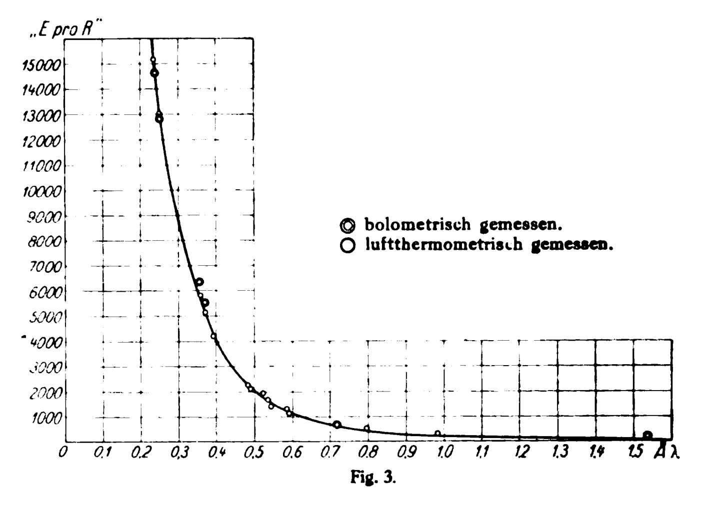


Fig. 3.

ein Elektron eine Geschwindigkeit erhält, so daß die erzeugte kinetische Energie dieser Energie entspricht, so erhält man eine Energieangabe in Volt pro gebildetes Ionenpaar nach der Beziehung

$$E = \frac{E_{(\text{Erg})}}{E \,.\, 1,59 \,.\, 10^{-12}}.$$

Ergebnisse. Unabhängig von den Absorptionskoeffizienten, deren meßtechnisehe Nachprüfung noch aussteht, ist der Vergleich der absolut gemessenen Strahlungsenergie mit den „R"-Werten (Tabelle 8):

Die Energie, die zur Erzeugung einer Ionisation von 1 „*R*“ erforderlich ist, nimmt, wie aus Tabelle 8 und Fig. 3 zu entnehmen ist, mit abnehmender Wellenlänge außerordentlich zu.

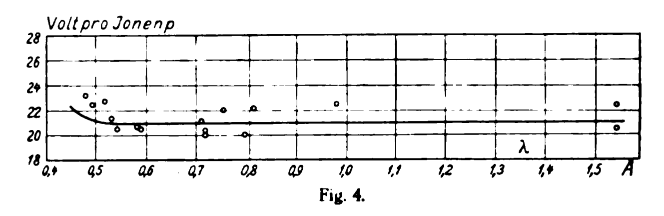


Fig. 4.

Der Verbrauch an Energie in Volt pro Ionenpaar (Fig. 4) ist im langwelligen Spektrum von etwa 0,5 bis 1,5 Å.-E. konstant[1]), die Unsicherheit unserer Kenntnis der Luftabsorptionskoeffizienten erlaubt nicht die sichere Feststellung für das kurzwellige Gebiet. Es scheint jedoch hier ein Anstieg des Energieverbrauchs pro gebildetes Ionenpaar einzutreten.

Aus obigem Grunde ist jedoch von einer Eintragung der in Tabelle 8 enthaltenen Werte für die kurzwelligen Strahlen in Kurve 2 abgesehen worden.

---

[1]) Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit neueren Resultaten von Kulenkampff, die wir einer freundlichen brieflichen Mitteilung an Herrn Prof, Grebe verdanken. Der Absolutwert von Kulenkampff ist jedoch mit 34 Volt pro Ionenpaar gegenüber unserem Werte von 21 Volt erheblich höher. Der Grund dieser Diskrepanz kann znrzeit nicht angegeben werden.

Zur Theorie der Anregung von Atomen durch Stöße.

Von **Lothar Nordheim** in Göttingen.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1926.)

Es wird eine Korrespondenzbeziehung zwischen den mechanischen Störungen und den Wahrscheinlichkeiten von Quantensprüngen beim Stoß von Atomen aufgestellt und rechnerisch durchgeführt. Die so gewonnene Theorie vermag qualitativ viele Beobachtungsergebnisse befriedigend wiederzugeben.

§ 1. Vorbemerkungen. In einer Zuschrift an die Naturwissenschaften von M. Born, P. Jordan und dem Verfasser[1]) ist ein Weg zur theoretischen Behandlung der Erscheinungen der Stoßanregungen gezeigt worden. Die folgende Arbeit enthält eine nähere Ausführung der dort in Umrissen skizzierten Theorie.

Die Vorgänge bei dem Zusammenstoß von Atomen untereinander und mit Elektronen, bei denen ein Quantensprung erfolgt, sind gegenwärtig noch weitgehend unbekannt und schwer faßbar. Andererseits liegt hinsichtlich der Resultate solcher Prozesse ein sehr umfangreiches Beobachtungsmaterial vor, insbesondere von Franck[2]) und seinen Mitarbeitern. Da wir über den Verlauf der Elementarprozesse selbst so gut wie nichts wissen, so kann sich eine Theorie dieser Erscheinungen nur auf das Korrespondenzprinzip stützen.

Theorien dieser Art sind von Bohr[3]) und anderen[4]) für die Bremsung von α-Strahlen ausgeführt worden; ferner liegt der Versuch einer Theorie des Elektronenstoßes von Fermi[5]) vor. Hier werden wir die sinngemäße Übertragung dieser Gedankengänge auf Atomstöße versuchen. Hierzu gehen wir folgendermaßen vor:

In § 2 und 3 sollen in möglichster Allgemeinheit die klassisch-mechanischen Störungen untersucht werden, die zwei Atome erleiden, wenn sie auf irgend einer Bahn zusammenstoßen bzw. aneinander vorbeifliegen. In § 4 und 5 wird der korrespondenzmäßige Zusammenhang dieser klassischen Störungen zu den quantentheoretischen Sprungwahrscheinlichkeiten angegeben und die Beziehungen zur Thermodynamik

[1]) M. Born, P. Jordan und L. Nordheim, Naturwiss. **13**, 969, 1925.

[2]) Vgl. z. B. das Referat von J. Franck, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **2**, 106, 1923.

[3]) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913; **30**, 589, 1915.

[4]) Z. B. R. H. Fowler, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 521, 1923; **22**, 793, 1925.

[5]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **29**, 315, 1924.



erörtert werden. In den beiden letzten Paragraphen sollen die Übergangswahrscheinlichkeiten unter Zugrundelegung einfacher Annahmen über die Stoßbahnen näherungsweise wirklich berechnet und die physikalischen Folgerungen diskutiert werden.

Es kann bei dem gegenwärtigen Stande der Quantenmechanik natürlich nicht die Rede davon sein, eine quantitativ exakte Theorie zu geben, sondern es handelt sich stets nur um mehr oder weniger genaue Abschätzungen, deren zu erwartende Annäherung an die Wirklichkeit jedesmal zu diskutieren ist.

Man muß, wie besonders auch Bohr[1]) neuerdings betont hat, darauf gefaßt sein, daß gerade bei den Stoßvorgängen Erscheinungen auftreten, die sich der korrespondenzmäßigen Behandlung prinzipiell entziehen. Diese an sich stützt sich ja stets auf die Betrachtung der stationären Zustände, während hier gerade die Übergänge in Frage stehen, die beim Stoße ein offenbar ganz unmechanischer Vorgang sind. Ferner läßt sich das nahe Aneinanderkommen bzw. sogar Eindringen der Elektronenhüllen verschiedener Atome auch rein mechanisch schwer erfassen, und es ist sehr leicht möglich, daß die gewöhnlichen Störungsmethoden nicht mehr eine dafür zureichende Näherung geben. Dennoch ist es natürlich gerade interessant, die mechanische Analogie soweit wie möglich zu verfolgen. Wie es sich ferner herausstellt, sind die Übergangswahrscheinlichkeiten nach der korrespondenzmäßigen Rechnung gerade in den Fällen, in denen ihre Anwendbarkeit aus dem genannten Grunde fraglich ist, bereits so groß, daß alle Stöße zu einem Quantensprung führen müssen, so daß irgendwelche neue Effekte nichts mehr ausmachen. In den Fällen aber, in denen die Übergangswahrscheinlichkeiten klein gegen 1 sind, und die natürlich für eine Theorie ein besonderes Interesse bieten, ist sicher auch die mechanische Beschreibung durch die Störungstheorie viel eher erlaubt. Es ist daher vor allem zu prüfen, ob die Abgrenzung dieser Bereiche richtig geliefert wird. Hieraus wird auch zu ersehen sein, in welchem Umfange das Korrespondenzprinzip bei der Behandlung von Stößen versagt. Zudem erscheint der hier eingeschlagene Weg als der gegenwärtig einzig mögliche Versuch, das Problem der Stoßanregung überhaupt in Angriff zu nehmen, so daß er wenigstens einmal gemacht werden muß.

An sich ist ferner die Sachlage bei Atomstößen doch viel günstiger als z. B. für den Elektronenstoß, bei dem sich die allerdings von unserer wesentlich unterscheidende Theorie von Fermi (l. c.) zu mit der Er-

[1]) N. Bohr, ZS. f. Phys. 34, 142, 1925.



fahrung nicht in Einklang zu bringenden Resultaten geführt hat, als auch für die Bremsung von α-Strahlen durch schwere Elemente. Nach unseren jetzigen Erfahrungen ist ein Durchdringen der gegenseitigen Elektronenhüllen bei den Stößen der Atome, soweit wie sie hier behandelt werden sollen, wohl kaum zu erwarten. Andernfalls müßte unsere Behandlung natürlich versagen. Ferner erfolgt ihre Bewegung so langsam, jedenfalls langsam gegenüber den Elektronengeschwindigkeiten, daß die Störung infolge der Abstandsänderung fast adiabatisch verläuft, und daher eine einfache mechanische Beschreibung mit Hilfe der Störungstheorie möglich ist.

Es sei noch bemerkt, daß sich bereits in vielen Arbeiten Hinweise und Ansätze für eine solche korrespondenzmäßige Beschreibung finden. Die vorliegende Arbeit enthält im wesentlichen eine präzise Formulierung, Begründung und Zusammenfassung dieser Gedanken unter einem einheitlichen Gesichtspunkt.

Für die Rechnungen sind noch die älteren Methoden zugrunde gelegt worden, wie sie für aperiodische Systeme Born und Jordan[1]) entwickelt haben. Die neuen Ansätze zur Quantenmechanik von Heisenberg[2]) und Born und Jordan[3]), durch die in vielen Fällen Korrespondenzbetrachtungen durch exakte Rechnungen ersetzt werden können, dürften für das vorliegende Problem kaum zu weitergehenden Resultaten führen, da qualitativ natürlich dasselbe herauskommen muß und quantitativ die Unsicherheit durch unsere mangelhafte Kenntnis von den Atomkonstanten weit größer sein dürfte. Auch würde durch die neuen Methoden hinsichtlich der Behandlung der nicht mechanischen Vorgänge beim Stoß nicht mehr geleistet werden können.

§ 2. Die gegenseitigen Störungen zusammenstoßender Atome. Wir berechnen zunächst die Störungen zweier Atome, die auf einer bestimmten Stoßbahn, die sich nach beiden Seiten ins Unendliche erstreckt, geführt werden. Die bei diesem Prozeß durch die inneren Freiheitsgrade der Atome, also der Elektronenbewegung, aufgenommene bzw. abgegebene Energie ist natürlich eine Funktion der angenommenen Bahnkurve. In Wirklichkeit ist selbstverständlich die Bahnkurve erst aus den durch die Störung auftretenden Kräften bestimmt, aber man wird offenbar auch bei unserem Vorgehen das richtige Ergebnis erhalten, wenn

[1]) M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 479, 1925.
[2]) W. Heisenberg, ebenda, S. 879, 1925.
[3]) M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925; ferner auch M. Born, P. Jordan und W. Heisenberg, ebenda **35**, 557, 1926.

als Führungskurve gerade die wirkliche Bahn gewählt wird. Über diese lassen sich auch ohne Störungsrechnung einige wesentliche Aussagen machen, die aber erst in § 6 verwertet werden sollen. Zunächst brauchen wir noch gar nicht darauf einzugehen, da die folgenden Überlegungen unabhängig von der speziellen Form der Bahnen sind, und diese erst nachträglich eingesetzt werden müssen. Die auf diese Weise berechnete klassische Energieaufnahme muß dann in einer Korrespondenzbeziehung zu der quantentheoretischen stehen, die in Elektronensprüngen der einzelnen Atome besteht.

Die beiden Atome, die wir betrachten wollen, sind aufgebaut aus Kernen und Elektronen. Die Kernladung des ersten sei $z_1 e$, die des zweiten $z_2 e$. Wir nehmen an, daß beide Atome neutral seien, also um Atom 1 z_1, um 2 z_2 Elektronen kreisen. Die genaue Bewegung der Elektronen auch im ungestörten Zustand kennen wir natürlich nicht. Wir denken uns aber dafür die elektrischen Momente beliebiger Ordnung gegeben, und zwar sei

$$\left.\begin{array}{lr}
\mathfrak{p}_1^\alpha = -e\sum_k \mathfrak{r}_k^\alpha = \sum_\tau A_\tau^\alpha e^{2\pi i(w\tau)} & \text{(Dipol)} \\
\mathfrak{q}_1^{\alpha\beta} = -e\sum_{kl} \mathfrak{r}_k^\alpha \mathfrak{r}_l^\beta = \sum_\tau A_\tau^{\alpha\beta} e^{2\pi i(w\tau)} & \text{(Quadrupol)} \\
\mathfrak{s}_1^{\alpha\beta\gamma} = -e\sum_{klm} \mathfrak{r}_k^\alpha \mathfrak{r}_l^\beta \mathfrak{r}_m^\gamma = \sum_\tau A_\tau^{\alpha\beta\gamma} e^{2\pi i(w\tau)} & \text{(Sextupol)} \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \\
\tau = \tau_1\dots\tau_k;\ (w\tau) = \sum_k w_k\tau_k & \\
\mathfrak{p}_2^\alpha = -e\sum_{k'} \mathfrak{r}_{k'}^\alpha = \sum_\sigma B_\sigma^\alpha e^{2\pi i(v\sigma)} & \text{(Dipol)} \\
\mathfrak{q}_2^{\alpha\beta} = -e\sum_{k'l'} \mathfrak{r}_{k'}^\alpha \mathfrak{r}_{l'}^\beta = \sum_\sigma B_\sigma^{\alpha\beta} e^{2\pi i(v\sigma)} & \text{(Quadrupol)} \\
\mathfrak{s}_2^{\alpha\beta\gamma} = -e\sum_{k'l'm'} \mathfrak{r}_{k'}^\alpha \mathfrak{r}_{l'}^\beta \mathfrak{r}_{m'}^\gamma = \sum_\sigma B_\sigma^{\alpha\beta\gamma} e^{2\pi i(v\sigma)} & \text{(Sextupol)} \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \\
\sigma = \sigma_1\dots\sigma_{k'};\ v\sigma = \sum_{k'} v_{k'}\sigma_{k'} &
\end{array}\right\} \quad (1)$$

Dabei bedeuten die $\mathfrak{r}_k$, $\mathfrak{r}_{k'}$ Vektoren von den Kernen zu den Elektronen. Die Dipolmomente $\mathfrak{p}_1^\alpha$ und $\mathfrak{p}_2^\alpha$ sind Vektoren, ebenso wie die zugehörigen A_τ^α, B_σ^α, die Quadrupolmomente $\mathfrak{q}_1^{\alpha\beta}$, $\mathfrak{q}_2^{\alpha\beta}$ sind Tensoren zweiter Stufe, ebenso $A_\tau^{\alpha\beta}$, $B_\sigma^{\alpha\beta}$ usw. Die Größen $A_\tau^{\alpha\cdots}$ und $B_\beta^{\alpha\cdots}$ sind im Prinzip beobachtbar als Amplituden der entsprechenden Linien. Wir stellen uns also vor, daß alle Momente des Atoms als Fourierreihen nach den Winkelvariablen w_k und $v_{k'}$ gegeben seien. Die entsprechenden Schwingungs-

zahlen ν_k, $\nu_{k'}$ und Amplituden $A_\tau^{\alpha}\cdots$, $B_o^{\alpha}\cdots$ sind dann also bekannte Funktionen der Quantengrößen

$$J_k = n_k h; \quad J_{k'} = n_{k'} h.$$

Zunächst ist die potentielle Störungsenergie zu berechnen. Die beiden Atome befinden sich im Abstand $\mathfrak{r}$ voneinander (siehe Fig. 1). $\mathfrak{r}$ ist natürlich eine Funktion der Zeit, die wir als bekannt denken. Wir bezeichnen ferner die Länge von $\mathfrak{r}$ mit r, ebenso die von $\mathfrak{r}_k$ mit r_k, also

$$|\mathfrak{r}| = r; \quad |\mathfrak{r}_k| = r_k; \quad |\mathfrak{r}_{k'}| = r_{k'}.$$

Ferner führen wir noch ein

$$|\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'}| = r_{kk'}.$$

Bei neutralen Atomen, die wir hier allein behandeln wollen, geht k von 1 bis z_1, k' von 1 bis z_2.

Mit diesen Bezeichnungen wird das Störungspotential

$$\varphi = \frac{z_1 z_2 e^2}{r} + \sum_{kk'} \frac{e^2}{|\mathfrak{r} - (\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})|} - \sum_{k'} \frac{z_1 e^2}{|\mathfrak{r} + \mathfrak{r}_{k'}|} - \sum_k \frac{z_2 e^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|}. \tag{2}$$

Dieses Potential entwickeln wir in eine Reihe nach Potenzen von $\frac{1}{r}$. Es ist zunächst

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|} &= \frac{1}{\sqrt{(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k)^2}} = \frac{1}{r\sqrt{1 - \frac{2\, r_k}{r}\frac{(\mathfrak{r}\mathfrak{r}_k)}{r r_k} + \frac{r_k^2}{r^2}}} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_k^n}{r^{n+1}} P\left(\frac{\mathfrak{r}\mathfrak{r}}{r r_k}\right), \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo $\mathfrak{r}\mathfrak{r}_k$ das skalare Produkt von $\mathfrak{r}$ mit $\mathfrak{r}_k$ und die P_n die gewöhnlichen Legendreschen Kugelfunktionen n-ter Ordnung bedeuten. Ihre Argumente sind einfach die cos der Winkel zwischen $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}_k$.

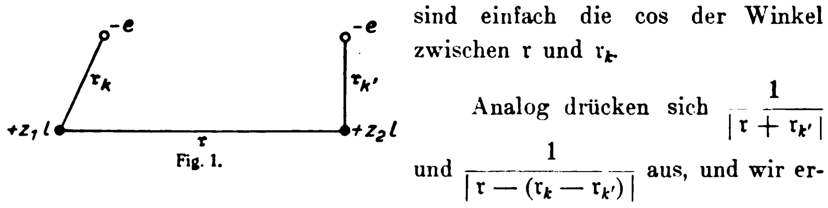


Fig. 1.

Analog drücken sich $\frac{1}{|\mathfrak{r} + \mathfrak{r}_{k'}|}$ und $\frac{1}{|\mathfrak{r} - (\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})|}$ aus, und wir erhalten unter Berücksichtigung von $P_0(x) = 1$ und $P_1(x) = x$, da die Atome neutral sind:

$$\left.\begin{aligned} \varphi = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{e^2}{r^{n+1}} \Big\{ &\sum_{kk'} r_{kk'}^n P_n\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r r_{kk'}}\right) \\ &- z_1 \sum_{k'} (-r_{k'})^n P_n\left(\frac{\mathfrak{r}\mathfrak{r}_{k'}}{r r_{k'}}\right) - z_2 \sum_k r_k^n P_n\left(\frac{\mathfrak{r}\mathfrak{r}_k}{r r_k}\right)\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Für die P_n gelten die bekannten Formeln

$$P_2(x) = \tfrac{1}{2}(3x^2 - 1); \qquad P_3 = \tfrac{1}{2}(5x^3 - 3x);$$
$$P_4 = \tfrac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3); \quad P_5(x) = \tfrac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x). \tag{5}$$

Damit wird z.B.

$$\left.\begin{aligned}
r_{kk'} \cdot P_1\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r\,r_{kk'}}\right) &= \frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r} \\
r_{kk'}^2 P_2 &= \frac{1}{2}\left[3\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r}\right)^2 - r_{kk'}^2\right] \\
r_{kk'}^3 P_3 &= \frac{1}{2}\left[5\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r}\right)^3 - 3\,r_{kk'}\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r}\right] \\
r_{kk'}^4 P_4 &= \frac{1}{8}\left[35\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r}\right)^4 - 30\,r_{kk'}^2\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r}\right)^2 \right. \\
&\qquad \left. + 3\,r_{kk'}^4\right]. \\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Analog sind $r_k^n P_n\left(\frac{\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_k}{r\,r_k}\right)$ und $r_{k'}^n P_n\left(\frac{\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_{k'}}{r\,r_{k'}}\right)$ gebildet. Setzen wir nun (6) in (4) ein, und berücksichtigen die Summationsvorschriften für k und k', so sieht man, daß sich gerade die Terme herausheben, die nur von r_k oder $r_{k'}$ allein abhängen, in denen also diese nicht gemeinsam vorkommen.

Wir haben also für φ eine Reihe

$$\varphi = \lambda^3 H_3 + \lambda^4 H_4 + \lambda^5 H_5 + \cdots, \tag{7}$$

wo die Potenz von λ jeweils die Potenz von $\frac{1}{r}$ in dem betreffenden Gliede angibt. Die Faktoren λ^n benutzen wir nur zur Kennzeichnung der Größenordnung der einzelnen Glieder und setzen sie in den späteren Rechnungen gleich 1. Dann wird unter Verwendung der Bezeichnungen (1) für die $e\sum \mathfrak{r}_k \mathfrak{r}_l$ zunächst

$$\left.\begin{aligned}
H_3 &= \frac{e^2}{r^3}\sum_{kk'}\left\{(\mathfrak{r}_k\mathfrak{r}_{k'})^2 - 3\,\frac{(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_k)\,(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_{k'})}{r^2}\right\} \\
&= \frac{1}{r^3}\left\{(\mathfrak{p}_1\mathfrak{p}_2) - \frac{3}{r^2}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}_1)\,(\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}_2)\right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Um die folgenden H_n bequem ausdrücken zu können, benutzen wir eine ähnliche Bezeichnungsweise, wie sie in der Tensoralgebra üblich ist, indem wir die Komponenten durch obere Indizes $\alpha, \beta \ldots$ kennzeichnen und **stets** über doppelt vorkommende Indizes summieren. So schreiben wir z. B.

$$(\mathfrak{p}_1\mathfrak{p}_2) = \mathfrak{p}_1^x\mathfrak{p}_2^x + \mathfrak{p}_1^y\mathfrak{p}_2^y + \mathfrak{p}_1^z\mathfrak{p}_2^z = \mathfrak{p}_1^\alpha\mathfrak{p}_2^\alpha,$$
$$\mathfrak{q}_1^{xx} + \mathfrak{q}_1^{yy} + \mathfrak{q}_1^{zz} = \mathfrak{q}_1^{\alpha\alpha}.$$

Damit wird

$$
\left.\begin{aligned}
H_4 &= \frac{e^2}{2\,r^4}\sum_{kk'}\left\{\frac{15}{r^3}\left[(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_k)(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_{k'})^2-(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_k)^2(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_{k'})\right]\right.\\
&\quad\left.+\frac{3}{r}\left[\mathfrak{r}_k^2(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_{k'})-\mathfrak{r}_{k'}^2(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_k)+2(\mathfrak{r}_k\mathfrak{r}_{k'})(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_k-\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_{k'})\right]\right\}\\
&= \frac{1}{2\,r^4}\left\{\frac{15}{r^3}\left[(\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{p}_1^\alpha)(\mathfrak{q}_2^{\beta\gamma}\mathfrak{r}^\beta\mathfrak{r}^\gamma)-(\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{p}_2^\alpha)(\mathfrak{q}_1^{\beta\gamma}\mathfrak{r}^\beta\mathfrak{r}^\gamma)\right]\right.\\
&\quad\left.+\frac{3}{r}\left[(\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{p}_2^\alpha)\mathfrak{q}_1^{\beta\beta}-(\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{p}_1^\alpha)\mathfrak{q}_2^{\beta\beta}+2\mathfrak{q}_1^{\alpha\beta}\mathfrak{p}_2^\alpha\mathfrak{r}^\beta-2\mathfrak{q}_2^{\alpha\beta}\mathfrak{p}_1^\alpha\mathfrak{r}^\beta\right]\right\}.
\end{aligned}\right\}\quad(9)
$$

Für die in H_3 und H_4 usw. auftretenden Momente führen wir nun die Fourierdarstellungen (1) ein.

$$
\left.\begin{aligned}
H_3 &= \frac{1}{r^3}\sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\left\{A_\tau^\alpha B_\sigma^\alpha-3\frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta}{r^2}A_\tau^\alpha B_\sigma^\beta\right\}\\
H_4 &= \frac{1}{2\,r^4}\sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\left\{\frac{15\,\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta\mathfrak{r}^\gamma}{r^3}(A_\tau^\alpha B_\sigma^{\beta\gamma}-B_\sigma^\alpha A_\tau^{\beta\gamma})\right.\\
&\quad\left.+\frac{3\,\mathfrak{r}^\alpha}{r}(A_\tau^{\beta\beta}B_\sigma^\alpha-B_\sigma^{\beta\beta}A_\tau^\alpha+2\,A_\tau^{\alpha\beta}B_\sigma^\beta-2\,B_\sigma^{\alpha\beta}A_\tau^\beta)\right\}\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}\right\}\quad(10)
$$

Um unser Störungsproblem besser handhaben zu können, führen wir hier eine neue tensorielle Bezeichnungsweise ein, indem wir setzten:

$$
\left.\begin{aligned}
H_3 &= \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta}{r^5}C_{\tau\sigma}^{\alpha\beta} = \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\mathfrak{F}_3^{\alpha\beta}C_{\tau\sigma}^{\alpha\beta}\\
H_4 &= \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta\mathfrak{r}^\gamma}{r^7}D_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\gamma} = \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\mathfrak{F}_4^{\alpha\beta\gamma}D_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\gamma}\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
H_n &= \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta\ldots\mathfrak{r}^\nu}{r^{2n-1}}N_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\ldots\nu}\\
&= \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\mathfrak{F}_n^{\alpha\beta\ldots\nu}N_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\ldots\nu}.\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}\right\}\quad(11)
$$

Allgemein wird also H_n eine Fourierreihe nach den Winkelvariablen beider Atome, deren Koeffizienten jeweils skalare Produkte von zwei Tensoren $n-1$ ter Stufe sind. Der eine von diesen

$$
\left.\begin{aligned}
\mathfrak{F}_3^{\alpha\beta} &= \frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta}{r^5}\\
\mathfrak{F}_4^{\alpha\beta\gamma} &= \frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta\mathfrak{r}^\gamma}{r^7}\\
\mathfrak{F}_n^{\alpha\beta\ldots\nu} &= \frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta\ldots\mathfrak{r}^\nu}{r^{2n-1}}
\end{aligned}\right\}\quad(12)
$$

hängt dabei nur von der relativen Lage der beiden Atome ab und hat gewissermaßen den Charakter eines (elektrischen) Feldes. Die $\mathfrak{E}_n$ seien deshalb auch als Feldfunktionen bezeichnet. Dagegen ist der andere Tensor

$$\left.\begin{aligned} C_{\tau\sigma}^{\alpha\beta} &= -3\,A_\tau^\alpha B_\sigma^\beta + \delta^{\alpha\beta} A_\tau^\gamma B_\sigma^\gamma, \\ D_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\gamma} &= \tfrac{15}{2}\,(A_\tau^\alpha B_\sigma^{\beta\gamma} - B_\sigma^\alpha A_\tau^{\beta\gamma}) \\ &\quad - \tfrac{3}{2}\,\delta^{\alpha\beta}\,(A_\tau^{\delta\delta} B_\sigma^\gamma - B_\sigma^{\delta\delta} A_\tau^\gamma + 2\,A_\tau^{\gamma\delta} B_\sigma^\delta - 2\,B_\sigma^{\gamma\delta} A_\tau^\delta), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \delta^{\alpha\beta} &= \begin{cases} 1 \text{ für } \alpha = \beta \\ 0 \text{ für } \alpha \neq \beta \end{cases} \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

ein Produkt aus Atomkonstanten beider Atome.

Jetzt sind wir in der Lage, die Störungsrechnung durchzuführen. Wie bereits zu Anfang ausgeführt, denken wir uns die Bahnkurven der Atome, d. h. r und damit die Feldfunktionen $\mathfrak{E}_n$, als Funktion der Zeit gegeben. Damit haben wir ein Störungsproblem, das sich mit geringfügigen Modifikationen nach der Methode von Born und Jordan[1]) behandeln läßt.

Zur Vereinfachung der Schreibweise numerieren wir jetzt die Winkelvariablen beider Atome durch und schreiben für $w\tau + v\sigma$ nunmehr $u^0 \varrho$. Die Energiefunktion des Systems ist nach (7)

$$H = H_0 + \lambda^3 H_3 + \lambda^4 H_4 + \cdots, \qquad (14)$$

wo nach (11)

$$\left.\begin{aligned} H_3 &= T_3^{\alpha\beta} \mathfrak{E}_3^{\alpha\beta}; \quad H_4 = T_4^{\alpha\beta\gamma} \mathfrak{E}_4^{\alpha\beta\gamma}; \ \ldots\ H_n = T_n^{\alpha\beta\ldots\nu} \mathfrak{E}_n^{\alpha\beta\ldots\nu}; \\ T_3^{\alpha\beta} &= \sum_\varrho e^{2\pi i u^0 \varrho}\, C_\varrho^{\alpha\beta}, \quad T_4^{\alpha\beta\gamma} = \sum_\varrho e^{2\pi i u^0 \varrho}\, D_\varrho^{\alpha\beta\gamma}, \ \ldots \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

gesetzt werden kann. $T_n^{\alpha\beta\ldots\nu}$ ist immer ein Tensor $n-1$ ter Stufe, und die C_ϱ, $D_\varrho \ldots$ bekannte Funktionen der Wirkungsvariablen J_k^0.

Unser Ziel ist, die bei dem Vorbeifliegen auf die inneren Freiheitsgrade übertragene Energie zu berechnen. Dazu ist zuerst das mechanische Problem der Bestimmung der gestörten Momente durchzuführen. Dies geschieht in bekannter Weise durch eine geeignete Hamiltonsche Transformation der Variablen u_k^0, J_k^0 in ebenfalls kanonisch konjugierte u_k, J_k, derart, daß die neue Hamiltonsche Funktion nur von den neuen Wirkungsvariablen J_k abhängt.

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 479, 1925.

Hierzu machen wir in bekannter Weise folgenden Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} J_k^0 &= \frac{\partial S(J_k, u_k^0)}{\partial u_k^0}, \quad u_k = \frac{\partial S(J_k, u_k^0)}{\partial J_k}, \\ W(J_k) &= H + \frac{\partial S}{\partial t} = W_0 + \lambda^3 W_3 + \lambda^4 W_4 + \cdots, \\ S &= \sum_k u_k^0 J_k + \lambda^3 S_3 + \lambda^4 S_4 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Durch Einsetzen in (14) und Vergleichung der Potenzen von λ erhält man die Näherungsgleichungen

$$\frac{\partial S_3}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} + H_3 = W_3, \tag{17 a}$$

$$\frac{\partial S_4}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_4}{\partial u_k^0} + H_4 = W_4, \tag{17 b}$$

$$\frac{\partial S_5}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_5}{\partial u_k^0} + H_5 = W_5, \tag{17 c}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S_6}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_6}{\partial u_k^0} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} \frac{\partial S_3}{\partial u_l^0} \\ + \sum_k \frac{\partial H_3}{\partial J_k} \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} + H_0 = W_6, \end{aligned}\right\} \tag{17 d}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S_7}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_7}{\partial u_k^0} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} \frac{\partial S_4}{\partial u_l^0} \\ + \sum_k \frac{\partial H_3}{\partial J_k} \frac{\partial S_4}{\partial u_k^0} + \sum_k \frac{\partial H_4}{\partial J_k} \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} + H_7 = W_7, \end{aligned}\right\} \tag{17 e}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S_8}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_8}{\partial u_k^0} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \left(2 \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} \frac{\partial S_5}{\partial u_l^0} + \frac{\partial S_4}{\partial u_k^0} \frac{\partial S_4}{\partial u_l^0}\right) \\ + \sum_k \frac{\partial H_3}{\partial J_k} \frac{\partial S_5}{\partial u_k^0} + \sum_k \frac{\partial H_4}{\partial J_k} \frac{\partial S_4}{\partial u_k^0} + \sum_k \frac{\partial H_5}{\partial J_k} \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} + H_8 = W_8, \end{aligned}\right\} \tag{17 f}$$

Zur Auflösung dieser Gleichung benutzen wir die Methode von Jordan[1]). Zunächst setzen wir die W_n gleich den Mittelwerten über die u_k^0 der linken Seiten der Gleichungen (17). Damit erhalten wir z. B. aus (17 a) für S_3 die Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S_3}{\partial t} + \sum_k \nu_k \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} + \sum_\varrho e^{2\pi i u^0 \varrho} C_\varrho^{\alpha\beta} \mathfrak{E}_3^{\alpha\beta}(t) = 0, \\ \nu_k = \frac{\partial H_0}{\partial J_k}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

---

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. 33, 506, 1925.

Sie wird befriedigt durch den Ansatz

$$S_3 = -\sum_{\varrho} e^{2\pi i u^0 \varrho} C_{\varrho}^{\alpha\beta} \int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i \nu \varrho (t-t')} C_3^{\alpha\beta}(t')\, dt', \tag{19}$$

den wir auf die Form

$$\left.\begin{aligned} S_3 &= \sum_{\varrho} C_{\varrho}^{\alpha\beta} \mathfrak{S}_3^{\varrho\alpha\beta} e^{2\pi i u^0 \varrho}, \\ \mathfrak{S}_3^{\varrho\alpha\beta} &= -\int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i \nu \varrho (t-t')} \mathfrak{C}_3^{\alpha\beta}(t')\, dt' \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

bringen können. Analog sind S_4 und S_5 gebildet:

$$\left.\begin{aligned} S_4 &= \sum_{\varrho} D_{\varrho}^{\alpha\beta\gamma} \mathfrak{S}_4^{\varrho\alpha\beta\gamma} e^{2\pi i u^0 \varrho}, \\ \mathfrak{S}_4^{\varrho\alpha\beta\gamma} &= -\int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i \nu \varrho (t-t')} \mathfrak{C}_4^{\alpha\beta\gamma}(t')\, dt', \\ S_5 &= \sum_{\varrho} E_{\varrho}^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathfrak{S}_5^{\varrho\alpha\beta\gamma\delta} e^{2\pi i u^0 \varrho}, \\ \mathfrak{S}_5^{\varrho\alpha\beta\gamma\delta} &= -\int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i \nu \varrho (t-t')} \mathfrak{C}_5^{\alpha\beta\gamma\delta}(t')\, dt'. \end{aligned}\right\} \tag{20 a}$$

Hiermit können wir auch im gestörten System die Momente $T_n^{\alpha\beta\ldots\nu}$ als Funktionen der Zeit darstellen:

$$\left.\begin{aligned} T_3^{\alpha\beta} &= \overset{0}{T}{}_3^{\alpha\beta} + \lambda^3 \overset{3}{T}{}_3^{\alpha\beta} + \lambda^4 \overset{4}{T}{}_3^{\alpha\beta} + \cdots, \\ \overset{3}{T}{}_3^{\alpha\beta} &= \sum_k \left(\frac{\partial \overset{0}{T}{}_3^{\alpha\beta}}{\partial J_k} \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} - \frac{\partial \overset{0}{T}{}_3^{\alpha\beta}}{\partial u_k^0} \frac{\partial S_3}{\partial J_k} \right), \\ \overset{4}{T}{}_3^{\alpha\beta} &= \sum_k \left(\frac{\partial \overset{0}{T}{}_3^{\alpha\beta}}{\partial J_k} \frac{\partial S_4}{\partial u_k^0} - \frac{\partial \overset{0}{T}{}_3^{\alpha\beta}}{\partial u_k^0} \frac{\partial S_4}{\partial J_k} \right). \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Ebenso werden

$$\left.\begin{aligned} T_4^{\alpha\beta\gamma} &= \overset{0}{T}{}_4^{\alpha\beta\gamma} + \lambda^3 \overset{3}{T}{}_4^{\alpha\beta\gamma} + \lambda^4 \overset{4}{T}{}_4^{\alpha\beta\gamma} + \cdots, \\ T_5^{\alpha\beta\gamma\delta} &= \overset{0}{T}{}_5^{\alpha\beta\gamma\delta} + \lambda^3 \overset{3}{T}{}_5^{\alpha\beta\gamma\delta} + \lambda^4 \overset{4}{T}{}_5^{\alpha\beta\gamma\delta} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{21 a}$$

Hiermit sind wir endlich so weit, die beim Stoß auf der bestimmten Bahn übertragene Energie berechnen zu können. Die potentielle Energie der Atome aufeinander ist in jedem Augenblick, wie bereits benutzt,

$$\varphi = \lambda^3 T_3^{\alpha\beta} \mathfrak{C}_3^{\alpha\beta} + \lambda^4 T_4^{\alpha\beta\gamma} \mathfrak{C}_4^{\alpha\beta\gamma} + \cdots$$

Die übertragene Energie ist gleich der geleisteten Arbeit, also gleich dem negativen Zeitintegral über Verschiebung mal Feldstärke:

$$\left.\begin{aligned}\Delta A = E = -\int_{t_0}^{t}\Big(\lambda^3\,\mathfrak{E}_3^{\alpha\beta}\,\frac{d}{dt}\,T_3^{\alpha\beta} + \lambda^4\,\mathfrak{E}_4^{\alpha\beta\gamma}\,\frac{d}{dt}\,T_4^{\alpha\beta\gamma}\\ + \lambda^5\,\mathfrak{E}_5^{\alpha\beta\gamma\delta}\,\frac{d}{dt}\,T_5^{\alpha\beta\gamma\delta} + \cdots\Big)\,dt.\end{aligned}\right\}\quad(22)$$

Diese Formel läßt sich übrigens auch durch Zurückgehen auf die Definition der T_n mittels der $\mathfrak{r}_k$, $\mathfrak{r}_{k'}$ direkt beweisen.

Bei einem Stoß, bei dem die Atome aus großer Entfernung kommen und dann wieder auseinanderfliegen, hat man dabei als Integrationsgrenzen $-\infty$ und $+\infty$ zu nehmen. Setzen wir jetzt in (22) die Entwicklungen (21) und (21 a) ein, so sieht man, daß im Phasenmittel die Anteile von den T_n^0 wegfallen, und bei den restlichen Gliedern stets nur die Terme übrigbleiben, in denen sich die Exponentialfunktionen herausheben.

Nach bekannten Mustern finden wir aus (21) und (20)

$$T_3^{3\,\alpha\beta} = 2\pi i\sum_{\pi\,\varrho}\left(C_\pi^{\gamma\delta}\,\mathfrak{S}_3^{\pi\gamma\delta}\,\pi\,\frac{\partial C_\varrho^{\alpha\beta}}{\partial J} - C_\varrho^{\alpha\beta}\,\varrho\,\frac{\partial}{\partial J}\,C_\pi^{\gamma\delta}\,\mathfrak{S}_3^{\pi\gamma\delta}\right)e^{2\pi i n(\pi+\varrho)},\quad(23)$$

und damit, da im Phasenmittel nur die Glieder mit $\pi = -\varrho$ übrig bleiben,

$$\left.\begin{aligned}E &= \lambda^6 E_6 + \lambda^7 E_7 + \cdots\\ E_6 &= -\int_{t_0}^{t} 4\pi^2\sum_\varrho \varrho\,\frac{\partial}{\partial J}\left\{\left(C_\varrho^{\alpha\beta}\mathfrak{E}_3^{\alpha\beta}\right)\left(C_{-\varrho}^{\gamma\delta}\,\frac{d}{dt}\,\mathfrak{S}_3^{-\varrho\gamma\delta}\right)\right\}dt\\ &= 4\pi^2\int_{t_0}^{t_1}\int_{t_0}^{t}\Big\{\sum_\varrho \varrho\,\frac{\partial}{\partial J}\Big[\nu\,\varrho\,.\,C_\varrho^{\alpha\beta}\mathfrak{E}_3^{\alpha\gamma}(t)\,.\,C_{-\varrho}^{\gamma\delta}\mathfrak{E}_3^{\gamma\delta}(t')\\ &\qquad .\,e^{-2\pi i\nu\varrho(t-t')}\Big]\Big\}\,dt'\,dt.\end{aligned}\right\}\quad(24)$$

Führen wir nun folgende Ausdrücke, die wieder Tensorcharakter haben, ein,

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathfrak{E}_3^{\alpha\beta}\,e^{2\pi i\omega t}\,dt = \mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(\omega),\quad \int_{-\infty}^{+\infty}\mathfrak{E}_4^{\alpha\beta\gamma}\,e^{2\pi i\omega t}\,dt = \mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(\omega),\;\cdots,\quad(25)$$

so wird endlich, wegen der Symmetrie des Integranden in (24),

$$E_6 = 2\pi^2\sum_\varrho \varrho\,\frac{\partial}{\partial J}\left\{(\nu\,\varrho)\left(C_\varrho^{\alpha\beta}\,\mathfrak{e}^{\alpha\beta}(-\nu\,\varrho)\right)\left(C_{-\varrho}^{\alpha\beta}\,\mathfrak{e}^{\alpha\beta}(+\nu\,\varrho)\right)\right\}.\quad(26)$$

$\mathfrak{e}^{\alpha\beta}(-\nu\varrho)$ ist konjugiert komplex zu $\mathfrak{e}^{\alpha\beta}(+\nu\varrho)$, ebenso wie $C^{\alpha\beta}_{-\varrho}$ zu $C^{\alpha\beta}_{\varrho}$. Genau so berechnen sich

$$\left.\begin{aligned} E_7 &= 2\pi^2 \sum_\varrho \varrho \frac{\partial}{\partial J} \Big\{(\nu\varrho)\Big[\big(D^{\alpha\beta\gamma}_\varrho \mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(-)\big)\big(C^{\delta\varepsilon}_\varrho \mathfrak{e}_3^{\delta\varepsilon}(+)\big) \\ &\quad + \big(C^{\alpha\beta}_\varrho \mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(-)\big)\big(D^{\gamma\delta\varepsilon}_{-\varrho} \mathfrak{e}_4^{\gamma\delta\varepsilon}(+)\big)\Big]\Big\}, \\ E_8 &= 2\pi^2 \sum_\varrho \varrho \frac{\partial}{\partial J} \Big\{(\nu\varrho)\Big[\big(D^{\alpha\beta\gamma}_\varrho \mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(-)\big)\big(D^{\alpha'\beta'\gamma'}_{-\varrho} \mathfrak{e}_4^{\alpha'\beta'\gamma'}(+)\big) \\ &\quad + \big(C^{\alpha\beta}_\varrho \mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(-)\big)\big(E^{\alpha'\beta'\gamma'\delta'}_{-\varrho} \mathfrak{e}_5^{\alpha'\beta'\gamma'\delta'}(+)\big) \\ &\quad + \big(E^{\alpha\beta\gamma\delta}_\varrho \mathfrak{e}_5^{\alpha\beta\gamma\delta}(-)\big)\big(C^{\alpha'\beta'}_{-\varrho} \mathfrak{e}_3^{\alpha'\beta'}(+)\big)\Big]\Big\}. \end{aligned}\right\} \quad (26\,\text{a})$$

Bei noch höheren Potenzen von λ würden noch kompliziertere Terme hinzutreten, die der dritten Näherung gewöhnlicher Störungsprobleme entsprechen. In den vorstehenden Formeln bedeutet der eine Index ϱ immer eine Kombination τ, σ (s. S. 503). $\nu\varrho$ ist also gleichbedeutend mit $\nu\tau + \nu'\sigma$, und der Operator $\varrho \frac{\partial}{\partial J}$ ist also ausführlich $\sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k} + \sum_{k'} \sigma_{k'} \frac{\partial}{\partial J_{k'}}$ zu schreiben, oder abgekürzt $\tau \frac{\partial}{\partial J} + \sigma \frac{\partial}{\partial J'}$.

Es sei hier noch besonders bemerkt, daß die Energieglieder W_3, W_4, W_5, die durch Mittelung der Störungsglieder in (17) entstehen, für uns belanglos sind, da sie nur die äußere Energie der Lage der beiden Atome zueinander darstellen, die keinen Beitrag zu den Übergangswahrscheinlichkeiten der Atomsprünge liefert. Uns interessiert ja nur die Energie der inneren Freiheitsgrade. Die gesamte Energie würde dagegen zu berücksichtigen sein, wenn man die Abstoßungskräfte der Atome aus den Atomkonstanten herleiten, also eine genaue Berechnung der Debyeschen Kräfte [1]) ausführen wollte.

Wenn wir nach der anschaulichen Bedeutung der einzelnen Ordnungen der Störungsenergie fragen, so ist leicht zu zeigen, daß das Glied sechster Ordnung die Energie des Dipolmomentes eines Atoms auf das durch ihn induzierte Moment in dem anderen darstellt, das in gleicher Frequenz und Phase als erzwungene Schwingung erzeugt wird. Eine direkte gegenseitige Einwirkung der Dipole findet nicht statt, sofern sie nicht gerade von selbst gleichphasig schwingen. Dann, also z. B. bei zwei gleichen Atomen, würde bereits eine Wechselwirkungenergie niedrigerer Ordnung auftreten, da in (22) wegen der Phasenbeziehungen sich die Anteile z. B. von $T_3^{0\,\alpha\beta}$ nicht wegmitteln würden. Unsere Theorie

---

[1]) P. Debye, Phys. ZS. 22, 302, 1921.

gilt also zunächst nur für Zusammenstöße verschiedener Komponenten, wobei aber auch schon Atome desselben Elementes in verschiedenen Zuständen als verschieden angesehen werden können, sofern es sich nur nicht um reziproke Sprünge beider Teile handelt.

§ 3. Raummittelung der Störungsformeln. Die im vorigen Paragraphen entwickelten Formeln sind noch nicht ohne weiteres verwertbar. Wir haben dort so gerechnet, als ob wir anisotrop im Raum orientierte Atome hätten, also noch ein äußeres Kraftfeld vorhanden wäre. In Wirklichkeit sind sie jedes für sich frei im Raume beweglich. Dementsprechend hängt die übertragene Energie noch von der zufälligen relativen Orientierung der beiden Atome ab. Dies bedeutet an sich eine komplizierte Entartung, der irgendwie Rechnung zu tragen ist. Glücklicherweise brauchen wir aber offenbar nicht den Wert für einen einzelnen Elementarprozeß, sondern nur das Mittel über sehr viele. Dabei werden alle möglichen Orientierungen auftreten, und wir werden daher ein brauchbares Resultat erhalten, wenn wir über sie mitteln. Ganz korrekt ist dies Verfahren natürlich nicht, sondern man müßte eigentlich die säkularen Störungen berechnen, wie es etwa der Verfasser [1]) für die Störungen eines Atoms in einer polarisierten Lichtwelle ausgeführt hat. Dieser Weg wäre aber kaum durchführbar und würde sich auch nicht lohnen, da wir überhaupt nur näherungsweise Abschätzungen suchen.

Die Orientierungen, die hier als gleichberechtigt auftreten, erhalten wir durch die Überlegung, daß jedes Atom für sich jede Lage im Raum unabhängig von dem anderen annehmen kann. Wir müssen also auch über die Lage beider Atome unabhängig mitteln. In dem Resultat dürfen dann offenbar nicht mehr die Komponenten der Vektoren bzw. Tensoren der elektrischen Momente auftreten, sondern nur mehr drehinvariante Bildungen aus ihnen, und zwar für jedes Wechselwirkungsatom getrennt.

Für die Störungsenergie sechster Ordnung geht dies noch sehr einfach. Sie ist ausführlich geschrieben (mit $\lambda = 1$)

$$\left.\begin{aligned} E_6 = 2\pi^2 \sum_{\tau\sigma} \left(\tau \frac{\partial}{\partial J} + \sigma \frac{\partial}{\partial J'}\right) \Big\{ (\nu\tau + \nu'\sigma) \left(C^{\alpha\beta}_{\tau\sigma}\, e_3^{\alpha\beta} (-\nu\tau - \nu'\sigma)\right) & \\ \left(C^{\gamma\delta}_{-\tau-\sigma}\, e_3^{\gamma\delta} (+\nu\tau + \nu\sigma)\right)\Big\}, & \\ C^{\alpha\beta}_{\tau\sigma} = -3 A^\alpha_\tau B^\beta_\sigma + \delta^{\alpha\beta} A^\gamma_\tau B^\gamma_\sigma = \widetilde{C^{\alpha\beta}_{-\tau-\sigma}}. & \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

---

[1]) L. Nordheim, ZS. f. Phys. **33**, 729, 1925.

Wir sehen, daß in jedem Gliede in E_6 ein Faktor $A_\tau^\alpha A_{-\tau}^\gamma B_\sigma^\beta B_{-\sigma}^\delta$ auftritt, der allein von der Mittelung berührt wird. Nun ist die einzige Drehinvariante eines Produktes von zwei Vektoren ihr skalares Produkt, und es ist offenbar aus Symmetriegründen

$$|\mathfrak{A}_\tau|^2 = |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau}| = |A_\tau^x|^2 + |A_\tau^y|^2 + |A_\tau^z|^2 = 3\,\overline{A_\tau^\alpha A_{-\tau}^\beta},\ (\alpha = \beta), \tag{28}$$

während für $\alpha \neq \beta$

$$\overline{A_\tau^\alpha}\,\overline{A_t^\beta} = 0 \tag{28a}$$

sein muß. Da wir in dieser Weise über die $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ getrennt zu mitteln haben, bekommen wir durch einfache Ausrechnung als Endergebnis

$$\left.\begin{array}{c} E_6 = 2\,\pi^2 \sum\limits_{\tau\sigma} \left(\tau \dfrac{\partial}{\partial J} + \sigma \dfrac{\partial}{\partial J'}\right) \Big\{(\nu\tau + \nu'\sigma)\,|\mathfrak{A}_\tau|^2\,|\mathfrak{B}_\sigma^2| \\ \left(\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(-)\,\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(+) - \dfrac{1}{3}\,\mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}(-)\,\mathfrak{e}_3^{\beta\beta}(+)\right)\Big\}. \end{array}\right\} \tag{29}$$

Dieses Resultat ist sehr charakteristisch und befriedigend. Der ganze Ausdruck ist, wie er es als Energie sein muß, wieder skalarer Natur, und zwar gleich dem Produkt aus Invarianten aus den Atomkonstanten beider Atome A_τ^α und B_σ^α und einer ebenfalls orthogonal invarianten Bildung aus den Feldtensoren $\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}$. Es ist nämlich, wie verabredet, auch in (29) wieder über doppelt vorkommende Indizes zu summieren, und wir haben in den Ausdrücken $\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(-)\,\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(+)$ und $\mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}(-)\,\mathfrak{e}_3^{\beta\beta}(+)$ gerade die beiden möglichen skalaren Bildungen aus dem Produkt zweier Tensoren, nämlich 1. das eigentliche skalare Produkt und 2. die Produkte der ebenfalls invarianten „Normen“, die für einen beliebigen Tensor $T^{\alpha\beta}$ gleich $T^{xx} + T^{yy} + T^{zz}$ sind.

Von den höheren Näherungen wollen wir zunächst zeigen, daß die 7. Ordnung sowie weiterhin alle übrigen ungeraden Ordnungen im Mittel verschwinden. Es treten nämlich in den Produkten $C^{\alpha\beta} D^{\alpha'\beta'\gamma'}$ [siehe (26a) und (13)] stets Bildungen 3. Stufe auf, wie z. B. $A_\tau^\alpha A_{-\tau}^{\beta\gamma}$. Diese verhalten sich wie ein Produkt aus drei verschiedenen Vektoren. Ein solches kann aber nie ein drehinvarianter Skalar sein. Drehen wir beispielsweise dies Gebilde von drei Vektoren um eine Koordinatenachse um 180°, so bedeutet dies eine Vertauschung des Vorzeichens der Komponenten nach den zwei anderen Achsenrichtungen. Es können also nur die Ausdrücke mit $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ wie z. B. $A_\tau^x A_{-\tau}^{yz}$ orthogonal invariant sein, da es für alle anderen Komponenten jedesmal eine Drehung gibt, bei der sie das Vorzeichen wechseln. Drehen wir ferner unser Gebilde

um 90° um die x-Achse, so geht beispielsweise $A_\tau^x A_{-\tau}^{yz}$ über in $-A_\tau^x A_{-\tau}^{zy}$. Es muß also sein

$$\overline{A_\tau^x A_{-\tau}^{yz}} = -\overline{A_\tau^x A_{-\tau}^{zy}}.$$

Nun ist aber $A_{-\tau}^{\alpha\beta}$ ein symmetrischer Tensor, d. h. $A_{-\tau}^{\alpha\beta} = A_{-\tau}^{\beta\alpha}$, wie sofort aus der Definition (1) folgt. Es ist daher auch

$$A_\tau^x A_{-\tau}^{yz} = A_\tau^x A_{-\tau}^{zy}.$$

Beide Gleichungen sind nur möglich, wenn

$$\overline{A_\tau^x A_{-\tau}^{yz}} = 0,$$

was zu beweisen war. Dasselbe gilt natürlich auch für beliebige ungerade Bildungen höherer Ordnung, die alle im Mittel verschwinden, und mit ihnen daher auch sämtliche Störungsenergien ungerader Ordnung.

Von der Störungsenergie 8. Ordnung behandeln wir nun den Teil

$$\left.\begin{aligned} E_8^1 &= 2\pi^2 \sum_{\tau\sigma} \left(\tau \frac{\partial}{\partial J} + \sigma \frac{\partial}{\partial J'}\right) \left\{(\nu\tau + \nu'\sigma)\left(D_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\gamma}\, \mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(-)\right)\left(D_{-\tau-\sigma}^{\alpha'\beta'\gamma'}\, \mathfrak{e}_4^{\alpha'\beta'\gamma'}(+)\right)\right\} \\ D_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\gamma} &= \frac{15}{2}\left(A_\tau^\alpha B_\sigma^{\beta\gamma} - B_\sigma^\alpha A_\tau^{\beta\gamma}\right) - \frac{3}{2}\delta^{\alpha\beta}\left(A_\tau^{\delta\delta} B_\sigma^\gamma - B_\sigma^{\delta\delta} A_\tau^\gamma + 2 A_\tau^{\gamma\delta} B_\sigma^\delta - 2 B_\sigma^{\gamma\delta} A_\tau^\delta\right) \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Der zweite Teil (siehe 26a) bietet kein selbständiges Interesse, da, wie später gezeigt wird, ihm nur Korrektionen an den Wahrscheinlichkeiten entsprechen, die bereits aus den Störungen 6. Ordnung berechnet werden. In (30) können wir zunächst nach dem Vorhergehenden alle Terme weglassen, in denen Bildungen 3. Stufe vorkommen. Produkte zweier Vektoren sind nach (28) und (28a) zu behandeln. Neu treten also nur die Bildungen 4. Stufe von der Form $\mathfrak{A}_\tau^{\alpha\beta}\, \mathfrak{A}_{-\tau}^{\gamma\delta}$ auf. Aus Symmetriegründen folgt, daß nur nachstehende Ausdrücke zu berücksichtigen sind.

$$\left.\begin{aligned} &\overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{xx}} = \overline{A_\tau^{yy} A_{-\tau}^{yy}} = \overline{A_\tau^{zz} A_{-\tau}^{zz}}, \\ &\overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{yy}} = \overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{zz}} = \overline{A_\tau^{yy} A_{-\tau}^{zz}} = \overline{A_{-\tau}^{xx} A_\tau^{yy}} = \overline{A_{-\tau}^{xx} A_\tau^{zz}} = \overline{A_{-\tau}^{yy} A_\tau^{zz}}, \\ &\overline{A_\tau^{xy} A_{-\tau}^{xy}} = \overline{A_\tau^{xz} A_{-\tau}^{xz}} = \overline{A_\tau^{yz} A_{-\tau}^{yz}}. \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Invarianten aus solchen Ausdrücken gibt es zwei, nämlich

$$\left.\begin{aligned} \sum_{\alpha\beta} A_\tau^{\alpha\alpha} A_{-\tau}^{\beta\beta} &= |\mathfrak{A}_\tau|^2, \\ \sum_{\alpha\beta} A_\tau^{\alpha\beta} A_{-\tau}^{\alpha\beta} &= (\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau}). \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

Nach den Beziehungen (31) ist offenbar

$$\left.\begin{aligned} |\mathfrak{A}_\tau|^2 &= 3\,\overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{xx}} + 6\,\overline{A_\tau^{xy} A_{-\tau}^{xy}}, \\ |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau}| &= 3\,\overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{xx}} + 6\,\overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{yy}}. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Um alle einzelnen Mittelwerte durch die Invarianten (32) ausdrücken zu können, fehlt uns noch eine Beziehung, die nur durch Ausrechnen gefunden werden kann. Zunächst ist stets $A_\tau^{xx} = \widetilde{A_{-\tau}^{xx}}$, also $\overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{xx}} = \Re\,\overline{A_\tau^{xx^2}} + \Im\,\overline{A_\tau^{xx^2}}$. A_τ^{xx} verhält sich gegenüber Drehungen wie ein starr verbundenes Vektorpaar $a^x b^x$. Für ein solches ist der fragliche Mittelwert $\overline{(a^x b^x)^2}$ bereits von Born[1]) ausgerechnet worden, der hierfür

$$\frac{1}{15}\left\{\sum_{\alpha}(a^\alpha b^\alpha)^2 + 2\sum_{\alpha\beta}(a^\alpha b^\beta)^2\right\}$$

findet. Dementsprechend wird hier

$$\left.\begin{aligned} \overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{xx}} &= \tfrac{1}{15}\{|\mathfrak{A}_\tau|^2 + 2(\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau})\} \\ \text{und damit nach (33)}\quad \overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{yy}} &= \tfrac{1}{30}\{3(\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau}) - |\mathfrak{A}_\tau|^2\}, \\ \overline{A_\tau^{xy} A_{-\tau}^{xy}} &= \tfrac{1}{15}\{2|\mathfrak{A}_\tau|^2 - (\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau})\}. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Führen wir nun in (30) unter Benutzung von (31) und (34) die Mittelung durch, so erhalten wir nach etwas mühsamer, aber elementarer Rechnung und Zusammenfassung:

$$\left.\begin{aligned} \overline{H_8^{(1)}} = 2\pi^2 \sum_{\tau,\sigma}\left(\tau\frac{\partial}{\partial J} + \sigma\frac{\partial}{\partial J'}\right)\Big\{(\nu\tau + \nu'\sigma)\,\times \\ \mathfrak{e}\Big[_4^{\alpha\beta\gamma}(-)\,\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(+)\,\tfrac{5}{4}\langle\mathfrak{A}_\tau^2(2\,\mathfrak{B}_\sigma^2 - \mathfrak{B}_\sigma \mathfrak{B}_{-\sigma} + \mathfrak{B}_\sigma^2(2\,\mathfrak{A}_\tau^2 - \mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau}))\rangle \\ + \mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\beta}(-)\,\mathfrak{e}_4^{\alpha\gamma\gamma}\langle\tfrac{21}{8}(\mathfrak{A}_\tau^2 \mathfrak{B}_\sigma^2 + \mathfrak{A}_\tau^2 \mathfrak{B}_\sigma^2) + \tfrac{47}{8}(\mathfrak{A}_\tau^2(\mathfrak{B}_\sigma \mathfrak{B}_{-\sigma}) + \mathfrak{B}_\sigma^2(\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau}))\rangle \\ + \mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\beta}(-)\,\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\beta}(+)\tfrac{5}{8}\langle\mathfrak{A}_\tau^2(3\,\mathfrak{B}_\sigma \mathfrak{B}_{-\sigma} - \mathfrak{B}_\sigma^2) + \mathfrak{B}_\sigma^2(3\,\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau} - \mathfrak{A}_\tau^2)\rangle \\ + \mathfrak{e}_4^{\alpha\alpha\alpha}(-)\,\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\beta}(+)\,\tfrac{1}{2}\langle\mathfrak{A}_\tau^2(3\,\mathfrak{B}_\sigma \mathfrak{B}_{-\sigma} - \mathfrak{B}_\sigma^2) + \mathfrak{B}_\sigma^2(3\,\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau} - \mathfrak{A}_\tau^2)\rangle\Big]\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Hiermit ist auch E_8^1 auf die Form von Produkten von den Atomkonstanten mit drehinvarianten Bildungen aus den Feldtensoren $\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}$ gebracht. Zum Unterschied gegen E_6 ist nur jede der möglichen Invarianten, die durch Verjüngung aus dem Gesamttensor 6. Stufe $\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(+)\,\mathfrak{e}_4^{\alpha'\beta'\gamma'}(-)$ entstehen können, mit einem anderen Faktor multipliziert.

Wir haben hier unserer Rechnung der Einfachheit halber einkernige Atome zugrunde gelegt. Es ist jedoch diese Voraussetzung offenbar unwesentlich, und es müssen auch im allgemeinen Falle mehratomiger Moleküle ganz analoge Formeln herauskommen, nur daß eben die elektrischen Momente der ganzen Systeme einzuführen sind.

§ 4. Korrespondenzmäßige Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Das Endresultat der vorigen Paragraphen läßt

[1]) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. 19, 243, 1917.

sich folgendermaßen zusammenfassen [siehe (29) und (35)]. Die während eines Stoßes übertragene Energie läßt sich in der Differentialform

$$E = \sum_n \sum_{\tau\sigma} \sum_{kk'} \left(\tau_k \frac{\partial}{\partial J_k} + \sigma_k \frac{\partial}{\partial J_{k'}}\right) \left\{(\nu\tau + \nu'\sigma)\, \Gamma_\tau^n \Gamma_\sigma^n \, G_{\tau\sigma}^n\right\} \tag{36}$$

darstellen. Hierin bedeuten die Γ_τ^n bzw. Γ_σ^n Atomkonstante, die eng mit den Amplituden der freien Dipol- und höheren Schwingungen im einzelnen Atom zusammenhängen [1]), während die $G_{\tau\sigma}^n$ nur von der Form der Stoßbahn und der entsprechenden Frequenz $\nu\tau + \nu'\sigma$ abhängen. Die Summe nach n bedeudet dabei eine Reihenentwicklung, die wir bis zur 8. Ordnung durchgeführt haben, wobei in den höheren Gliedern jeweils höhere Momente auftreten.

Die G^n werden natürlich Funktionen folgender Parameter sein: 1. der Summe der Atomradien σ, d. h. der kleinsten Entfernung, auf die sich die Atome nahekommen können, 2. der Relativgeschwindigkeit v im Unendlichen, 3. eines Stoßparameters p, der angibt, wie nahe sich die Atomzentren kommen würden, wenn sie ohne Störung auch bei gegenseitiger Durchdringung ihre geradlinige Ausgangsbahn fortsetzen würden.

Formel (36) läßt nun eine einfache korrespondenzmäßige Umdeutung zu. Nach der Quantentheorie kann sich der innere Zustand eines Atoms nur sprunghaft ändern. Es sind nur die diskreten stationären Zustände der Atome möglich. An Stelle der klassischen kontinuierlichen Energieaufnahme haben wir daher eine diskontinuierliche in einzelnen Sprüngen, für die gewisse Übergangswahrscheinlichkeiten bestehen. Es müssen dann zwischen beiden korrespondenzmäßige Beziehungen vorhanden sein, d. h. näherungsweise, für große Quantenzahlen sogar exakt, Übereinstimmung zwischen der klassischen und quantentheoretischen Rechnung herrschen. Dabei entspricht jedem Summenglied in der klassischen Formel (36) mit dem Faktor $\nu\tau + \nu'\sigma$ ein Quantensprung, bei dem sich die Quantenzahlen des ersten Atoms um τ_k, die des zweiten um $\sigma_{k'}$ ändern. Die dabei übertragene Energie ist in leicht verständlicher Schreibweise gleich

$$h\,[\nu(n, n+\tau) + \nu'(m, m+\sigma)] = h\,\nu_{\tau\sigma}^+.$$

Dabei sind sowohl Sprünge nach oben wie nach unten möglich. Bezeichnen wir nun die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Prozeß mit $\Phi_{\sigma\tau}^+(mn)$ und die des Sprunges $n \rightarrow n - \tau$, $m \rightarrow m - \sigma$ mit $\Phi_{\tau\sigma}^-(m, n)$.

---

[1]) Für E_6 werden sie einfach nach (29) gleich den Amplituden der entsprechenden Partialschwingungen, für höhere Ordnungen setzen sie sich in etwas komplizierterer Weise aus ihnen zusammen.



so ist die quantenmäßig übertragene Energie für eine große Zahl N von Atomen, die denselben Stoß erleiden:

$$N E = N h \sum_{\tau \sigma} [\nu (m, n)^{+}_{\tau \sigma} \Phi^{+} (m, n)_{\tau \sigma} - \nu (m, n)^{-}_{\tau \sigma} \Phi^{-} (m, n)_{\tau \sigma}]. \quad (37)$$

Es muß nun offenbar dem Differentialoperator

$$\sum_{k k'} \left(\tau_k \frac{\partial}{\partial J_k} + \sigma_{k'} \frac{\partial}{\partial J_{k'}} \right) F (J_k, J_{k'}),$$

der Differenzenquotient

$$\frac{F^{+} (m, n) - F^{-} (m, n)}{h}$$

entsprechen[1]), und wir sehen, daß wir zwischen (36) und (37) volle Korrespondenz bekommen, wenn wir

$$\Phi^{\pm}_{\tau \sigma} (m n) = \frac{1}{h^2} \sum_{n} (\Gamma^{n}_{\tau} \Gamma^{n}_{\sigma} G^{n}_{\tau \sigma})^{\pm} \quad (38)$$

setzen. Hier sind nur rechts an Stelle der klassischen Größen die entsprechenden Quantengrößen zu setzen. Demnach hat man die $\Gamma_\tau \Gamma_\sigma$ nicht mehr aus den klassischen Amplituden, sondern aus den quantentheoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten der Sprünge der einzelnen Atome für sich abzuleiten, und auch $G^{n}_{\tau \sigma}$ wird natürlich als ein Mittelwert über Anfangs- und Endbahn nach klassischer Rechnung zu nehmen sein. Auf letzteren Punkt wird später noch zurückzukommen sein.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß auch τ oder σ negativ werden kann. Dann wird ein Atom angeregt, während das andere in einen tieferen Zustand übergeht. Wir bezeichnen als einen Stoß erster Art einen solchen, bei dem in dem Ganzen Energie durch die Atome aufgenommen wird, und kennzeichnen ihn durch ein + als Index. Wenn τ und σ negativ werden, oder nur eines, dessen Energie jedoch überwiegt, so haben wir einen Stoß zweiter Art, der durch ein — gekennzeichnet wird.

Mit Formel (38) ist unsere Aufgabe im Prinzip gelöst, da sich jetzt die Übergangswahrscheinlichkeit beim Stoß aus den Übergangswahrscheinlichkeiten der Einzelatome und der Form der Bahnkurve abschätzen lassen. Es ist natürlich nicht zu erwarten, daß diese Abschätzung zu genauen quantitativen Resultaten führen wird, wie man schon aus

[1]) Vgl. hierzu insbesondere Born und Jordan, l. c. § 8 und 9. Daß wir hier keinen adiabatischen Anteil abzuziehen haben, liegt daran, daß wir die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit für eine Bahn berechnen, die sich nach beiden Seiten ins Unendliche erstreckt, wo keine Wechselwirkung mehr besteht. Von Einfangungsvorgängen, die sich nicht so einfach mechanisch erfassen lassen, sehen wir also ab.

folgender Überlegung sieht. Ein Übergang der klassischen und quantentheoretischen Betrachtungsweise ineinander, d. h. genaue Resultate bei klassischer Rechnung, ist nur dann vorhanden, wenn tatsächlich Differenzenquotient und Differentialquotient nicht sehr voneinander abweichen. Dem würde hier entsprechen, daß die Energie eines Quantensprunges klein wäre gegenüber der kinetischen Energie der Atome, wie es z. B. bei der Bremsung von α-Strahlen der Fall ist. Bei den Stoßvorgängen interessieren aber gerade die Fälle, bei denen die kinetische Energie von derselben Größenordnung ist wie die Sprungenergie. Die Übereinstimmung, die wir hier erwarten können, wird also sicher nicht so gut sein, wie etwa bei der Bohrschen Theorie der Bremsung der α-Strahlen. Dennoch ist wohl immer noch eine weitgehende qualitative Übereinstimmung durchaus zu erhoffen, da einerseits nach (38) bereits quantentheoretische Größen, nämlich die Übergangswahrscheinlichkeiten in unsere Formeln einzusetzen sind, und auch über die aus der Form der Bahn zu berechnenden Größen G^n eine Reihe wichtiger Aussagen gemacht werden kann.

Auch ohne Eingehen hierauf läßt sich schon Einiges mit unseren bisherigen Überlegungen erklären. Wir haben in (38) bereits die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit beim Stoß von den Übergangswahrscheinlichkeiten der Einzelatome. Beide sind einander direkt proportional. Sind also die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten groß bzw. klein, so ist dasselbe auch bei den Sprung-Übergangswahrscheinlichkeiten der Fall.

Eine weitere interessante Anwendung erhalten wir, wenn wir einseitige Anregung bzw. Auslöschung in Betracht ziehen, d. h. solche Fälle, bei denen nur ein Atom beim Stoß einen Quantensprung ausführt. Diesen Prozessen korrespondieren Terme in (36), in denen entweder die τ_k oder die $\sigma_{k'}$ alle verschwinden, und dem entsprechen, wie aus (29) bzw. (35) ersichtlich ist, als Atomkonstanten nicht Übergangswahrscheinlichkeiten, sondern die Mittelwerte der elektrischen Dipol- bzw. Quadrupolmomente, z. B. für die 6. Ordnung $|\mathfrak{A}_0|^2$ oder für die 8. Ordnung $(\mathfrak{A}_0 \mathfrak{A}_0)$ usw. Verschwindet nun so ein Mittelwert, so verschwindet auch die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit. Nun haben die wenigsten Atome ein von Null verschiedenes mittleres Dipolmoment, was sich z. B. aus dem Fehlen eines linearen Starkeffektes zeigt. Wenn wir nun annehmen, daß ein mittleres Quadrupolmoment vorhanden sei, so entsprechen Prozessen, bei denen beide Konstituenten springen, also z. B. der sensibilisierten Fluoreszenz, bereits Glieder 6. Ordnung, den einseitigen Pro-

zessen aber erst solche 8. Ordnung, und wenn auch die mittleren Quadrupole verschwinden, erst eine noch höhere Ordnung. Es ist also ohne weiteres klar, daß die Wahrscheinlichkeit für letztere eine viel kleinere sein wird. Besonders tritt dies bei Edelgasen in Erscheinung, die ja einen sehr symmetrischen Bau haben, und bei denen daher die Momente bis zu ziemlich hoher Ordnung verschwinden werden. Dies Resultat entspricht völlig den Versuchen von Stuart[1]), Mannkopff[2]) u. a.

Über metastabile Zustände läßt sich ebenfalls schon hier sagen, daß den verbotenen Übergängen im allgemeinen eine kleinere Übergangswahrscheinlichkeit zukommen wird, da sie ebenfalls nur durch höhere Momente induziert werden können. Für den Elektronenstoß ist dies experimentell bestätigt, während für Atomstöße die gegenwärtigen Versuche noch nicht eine Prüfung gestatten.

Um den Charakter unserer Theorie deutlich zu machen, ist vielleicht noch folgende Bemerkung nützlich. Es werden primär nicht die Sprünge der Bahnen der Atome berechnet, sondern die der Elektronen in den Atomen. Mit diesen ist nach dem Energiesatz der Sprung der Bahn gekoppelt, der so sekundär als Korrolar folgt. Das Problem ist also viel einfacher als z. B. das der Ablenkung von Elektronen durch Atome, wo die Bahn gesucht werden soll.

§ 5. Beziehungen zur Thermodynamik. Bevor wir die zahlenmäßige Auswertung unserer Formeln vornehmen, haben wir zu prüfen, ob unsere Übergangswahrscheinlichkeiten den Forderungen der Thermodynamik Genüge leisten. Ebenso wie in der Theorie der Strahlung stellt auch hier die Thermodynamik eine Forderung an die Übergangswahrscheinlichkeiten bei inversen Prozessen, der eine jede Theorie a priori Genüge leisten muß. Diese Forderung besagt, daß durch die betrachteten Prozesse das thermodynamische Gleichgewicht nicht gestört werden darf, d. h. es soll auch bei Mitwirkung der Stoßprozesse das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz für die Translationsgeschwindigkeiten der Moleküle, wie auch für die Häufigkeit der verschiedenen Anregungszustände der Atome erhalten bleiben. Auf die Notwendigkeit dieser Betrachtungen und die wichtigsten Folgerungen aus ihnen haben zuerst Klein und Rosseland[3]) hingewiesen, während

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.
[2]) Ebenda **36**, 315, 1926.
[3]) Klein und Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921.

sie Fowler[1]) dann mathematisch präzisiert hat. Wir schließen uns hier wesentlich an letzteren an.

Wir wählen die Verhältnisse möglichst einfach und doch allgemein. Es seien zwei Atomsorten vorhanden, von denen jede zwei verschieden stationäre Zustände möge annehmen können.

Die Energiedifferenz der zwei Zustände für die Atome der einen Sorte sei ΔE_1, für die der zweiten $-\Delta E_2$, die Änderung der Quantenzahlen sei τ bzw. σ ($\sigma < 0$). Ferner sei $\Delta E_{12} = \Delta E_1 - \Delta E_2 > 0$ (siehe Fig. 2 mit dem Termschema).

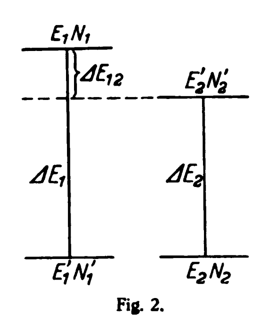


Fig. 2.

Die Anzahl der Atome in den betreffenden Zuständen in der Volumeneinheit sei bezüglich N_1, N_1', N_2, N_2'. Dann gelten im thermischen Gleichgewicht die Beziehungen

$$\frac{N_1'}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}, \qquad \frac{N_2}{N_2'} = e^{-\frac{\Delta E_2}{kT}}. \tag{39}$$

Die möglichen Stöße zwischen irgend zwei der vier Konstituenten unseres Gemisches hängen, wie schon im vorigen Paragraphen erwähnt, von zwei Parametern ab, nämlich 1. von der kinetischen Relativenergie der beiden stoßenden Atome und 2. von dem Stoßparameter p, der die Exzentrizität des Stoßes angibt.

Nach der kinetischen Gastheorie[2]) ist nun die Anzahl der Stöße in der Zeiteinheit mit dem Stoßparameter zwischen p und $p + dp$ und der Relativgeschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ beim thermischen Gleichgewicht, d. h. unter Voraussetzung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes für beide Atomsorten,

$$Z(n, v)\, d v\, d p$$
$$= 8 \pi^2 p N_1 N_2 \left(\frac{m_1 m_2 v^2}{2 \pi k T (m_1 + m_2)}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_1 m_2 v^2}{2kT(m_1+m_2)}}\, d v\, d p. \tag{40}$$

Die Relativenergie bei einem solchen Stoß ist bekanntlich

$$E = \frac{m_1 m_2 v^2}{2(m_1 + m_2)}.$$

Es ist also

$$dv = \left(2 E \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)^{1/2} d E$$

[1]) R. H. Fowler, Phil. Mag. 47, 265, 1924.

[2]) Siehe z. B. Fowler, l. c.

und damit die Zahl der Stöße zwischen E und $E + dE$

$$Z(p, E)\, dE\, dp = 2\pi^2 p N_1 N_2 \cdot E \cdot \left(\frac{1}{\pi k T}\right)^{3/2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE\, dp. \qquad (41)$$

Die Zahl der p-Stöße gleicher Relativgeschwindigkeit ist also direkt p proportional.

Wir betrachten nun folgende zwei zueinander inverse Prozesse (siehe wieder die Fig. 2).

1. Stoß erster Art: Relativenergie $E + \Delta E_{12}$, Parameter p. Die Wahrscheinlichkeit eines Quantensprunges $E_1' \rightarrow E$; $E_2' \rightarrow E_2$ sei gleich $\Phi^{+}_{\tau\sigma}(E + \Delta E_{12}, p)$.

2. Stoß zweiter Art: Relativenergie E, Parameter p. Die Wahrscheinlichkeit eines Quantensprunges $E_1 \rightarrow E_1'$; $E_2 \rightarrow E_2'$ sei gleich $\Phi^{-}_{\tau\sigma}(E, p)$.

Die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten $\Phi^{\pm}_{\tau\sigma}$ sind nun noch nicht praktisch gewählt. Wir führen statt ihrer die von p unabhängigen Größen

$$\left.\begin{aligned} S^{+}_{\tau\sigma}(E) &= 2\pi \int_0^\infty p\, \Phi^{+}_{\tau\sigma}(E, p)\, dp, \\ S^{-}_{\tau\sigma}(E) &= 2\pi \int_0^\infty p\, \Phi^{-}_{\tau\sigma}(E, p)\, dp \end{aligned}\right\} \qquad (42)$$

ein. Sie bedeuten die „mittleren Stoßflächen", wenn wir die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges bei einem direkten Stoß gleich 1 und sonst gleich 0 nehmen. Offenbar sind nur die Größen (42) und nicht die $\Phi^{\pm}_{\tau\sigma}$ selbst überhaupt beobachtbar.

Durch die Stöße erster Art werden die gestrichenen Moleküle aus dem Intervall $E + \Delta E_{12}$ bis $E + \Delta E_{12} + dE$ in ungestrichene Moleküle des Intervalls E bis $E + dE$ übergeführt, durch die Stöße zweiter Art umgekehrt. Im thermischen Gleichgewicht müssen nun sowohl die Atomzahlen in den einzelnen Zuständen als auch die Zahlen der Atompaare gleicher Relativgeschwindigkeit erhalten bleiben. Die ist gewährleistet, wenn die inversen Prozesse sich kompensieren, also die Beziehung

$$\int_0^\infty Z(E, p)\, \Phi^{-}_{\tau\sigma}(E, p)\, dp = \int_0^\infty Z'(E + \Delta E_{12}, p)\, \Phi^{+}_{\tau\sigma}(E + \Delta E_{12}, p)\, dp \qquad (43)$$

gilt. Daraus ergibt sich mit Hilfe von (41) und (42)

$$N_1 N_2 E e^{-\frac{E}{kT}} S_{\tau\sigma}^-(E)\, dE$$
$$= N_1' N_2' (E + \varDelta E_{12})\, e^{-\frac{E + \varDelta E_{12}}{kT}} S_{\tau\sigma}^+(E + \varDelta E_{12})\, dE,$$

wegen (39) wird dies einfach

$$E S_{\tau\sigma}^-(E) = (E + \varDelta E_{12})\, S_{\tau\sigma}^+(E + \varDelta E_{12}). \tag{44}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten inverser Prozesse müssen sich also umgekehrt proportional verhalten wie die Relativenergien vor dem Stoß.

Diese Bedingung ist jedenfalls hinreichend für das thermische Gleichgewicht. Es sei noch bemerkt, daß (44) dem Wesen nach mit der Bedingung von Klein und Rosseland übereinstimmt, die nur Wahrscheinlichkeitskoeffizienten einführen, die nicht eine so unmittelbare physikalische Bedeutung besitzen (siehe Fowler, l. c.).

Die Übertragung auf Fälle, bei denen jedes Atom mehrere stationäre Zustände annehmen kann, ist ohne weiteres klar. Es muß dann (44) für jedes Paar von Termen bestehen. Ebenfalls ist natürlich die Voraussetzung unwesentlich, daß ein Atom nach oben und das andere nach unten springen soll.

Wir haben jetzt zu prüfen, ob unsere Übergangswahrscheinlichkeiten (38) der Forderung (44) genügen. Zunächst wissen wir aus der Theorie der Strahlung, daß die Wahrscheinlichkeiten entgegengesetzter Sprünge für ein einzelnes Atom einander gleich sind, und demnach in (38) auch $\Gamma_\tau(n)\,\Gamma_\sigma(m) = \Gamma_{-\tau}(n+\tau)\,\Gamma_{-\sigma}(m+\sigma)$ ist. Die Abhängigkeit von E steckt nur in den Größen G^n, die allein von der Stoßbahn abhängen. Die Gültigkeit unserer Beziehungen läßt sich daher nur erweisen, wenn wir über letztere nähere Aussagen haben. Wir werden im nächsten Paragraphen sehen, daß alle G_n von der Form

$$G_{\tau\sigma}^n = \frac{1}{v^2\,\sigma^{2(n-1)}} F_{\tau\sigma}^n \tag{45}$$

sind [1]), wo die $F_{\tau\sigma}^n$ nunmehr dimensionslos sind. Wir haben in der klassischen Mechanik also tatsächlich die Proportionalität mit $1/E$, und es ist nur eine Frage der sinngemäßen Anwendung des Korrespondenzprinzips, dies auch für die Quantentheorie zu erreichen. (44) gibt also eine Ein-

[1]) Dies ist übrigens auch aus Dimensionsbetrachtungen ersichtlich. Nach Definition ist die Dimension von $[\Gamma_\tau \Gamma_\sigma] = [e^4\, l^{2(n-1)}]$, und da Φ dimensionslos sein muß, so ist auch G^n von der Dimension

$$\left[\frac{t^2}{l^{2n}}\right] = \left[\frac{1}{v^2\,\sigma^{2(n-1)}}\right].$$

schränkung für die Möglichkeiten, von den klassischen Größen zu den korrespondierenden quantentheoretischen überzugehen, die natürlich sehr erwünscht ist.

§ 6. Numerische Abschätzung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Wir kommen jetzt zu der tatsächlichen Anwendung unserer Theorie, für die die Funktionen G wirklich zu berechnen sind. Sind x_1, y_1, z_1 die Koordinaten des ersten Atoms, x_2, y_2, z_2 die des zweiten Atoms, und $r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$, so ist

$$\left.\begin{aligned} e_3^{xy}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(x_1 - x_2)(y_1 - y_2)}{r^5} e^{2\pi i \omega t} dt, \\ e_4^{xyz}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(x_1 - x_2)(y_1 - y_2)(z_1 - z_2)}{r^7} e^{2\pi i \omega t} dt, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

analog für die anderen Komponenten. Diese Größen haben Tensorcharakter. Berechnet werden sollen die aus ihnen gebildeten Invarianten

$$\left.\begin{aligned} &e_3^{\alpha\beta}(-\omega)\, e_3^{\alpha\beta}(+\omega); \quad e_3^{\alpha\alpha}(-\omega)\, e_3^{\beta\beta}(+\omega); \\ &e_4^{\alpha\beta\gamma}(-\omega)\, e_4^{\alpha\beta\gamma}(+\omega); \quad \ldots\ldots\ldots \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Es ist jetzt zu entscheiden, was für Bahnen der Berechnung zugrunde zu legen sind. Wie in § 2 betont, kommt hierauf für die praktische Anwendung der Theorie alles an.

Findet kein Quantenübergang statt, so haben wir einen einfachen elastischen Zusammenstoß, wie er in der Gastheorie betrachtet wird. Die Kräfte, die die Abstoßung bewirken, sind nun nicht elastischer Natur, sondern kompliziert elektrodynamisch. Wir wissen aber jedenfalls, wie auch aus den Rechnungen des § 2 und auch unseren sonstigen Erfahrungen geschlossen werden kann, daß sie mit einer ziemlich hohen negativen Potenz des Abstandes gehen, daß also die elastische Stoßbahn eine recht gute Näherung gibt.

Überlegen wir jetzt, wie die gewöhnlichen Übergangswahrscheinlichkeiten für spontane Sprünge der Atome korrespondenzmäßig abgeschätzt werden. Man berechnet auch hier die Ausstrahlung für eine stationäre Bahn ohne Strahlung und setzt dann die Übergangswahrscheinlichkeit einem Mittelwert aus Anfangs- und Endbahn gleich, wobei allerdings über die Art der Mittelung nichts ausgesagt werden kann. Analog ist

wohl auch in unserem Falle zu verfahren. An Stelle, wie es vielleicht korrekter wäre, eine Bahn mit abnehmender kinetischer Energie zu nehmen, benutzen wir einen Mittelwert zwischen Anfangs- und Endbahn, die beide als kinetische Stoßbahnen angesetzt werden sollen. Dabei ist noch die thermodynamische Bestimmung (44) zu beachten, die eine Einschränkung für die Arten der Mittelbildung mit sich bringt. Wir erfüllen sie, indem wir in (45) und den späteren entsprechenden Formeln den Faktor $\frac{1}{v^2}$ abspalten, und für den Rest das arithmetische Mittel von Anfangs- und Endbahn nehmen. Man muß also beiden Bahnen ein verschiedenes Gewicht erteilen. Diese Art des Vorgehens ist nach dem Gesagten ziemlich erzwungen.

Noch eine weitere Bemerkung läßt sich aus allgemeinen Erwägungen machen. Reicht bei einem Stoß erster Art die kinetische Energie für die Anregung nicht aus, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit und damit auch der Anregungsquerschnitt $S^+_{\tau o}$ [siehe (42)] natürlich gleich Null. Es ist dann eben keine reelle Endbahn möglich und daher auch nicht die Mittelbildung. Das Verschwinden der Übergangswahrscheinlichkeit fügt sich so in ungezwungener Weise in unsere Theorie ein.

Um den Stoß in geeigneter Weise zu beschreiben, legen wir ein Koordinatensystem zugrunde, dessen Anfangspunkt in den gemeinsamen Schwerpunkt der beiden stoßenden Atome fällt, ferner falle die x-Achse mit der Zentrilinie zusammen, und die x, y-Ebene mit der Bahnebene. Damit ist keine Einschränkung der Allgemeinheit verbunden, da wir wegen der orthogonalen Invarianz der gesuchten Ausdrücke ein beliebiges Galileisches Bezugssystem zur Berechnung benutzen können. Der Zusammenstoß erfolge zur Zeit $t = 0$. Dann ist der ganze Verlauf symmetrisch zum Stoß. Sei σ die Summe der Radien der Atome, und seien die Koordinaten der Atome vor dem Stoß $(t < 0)$

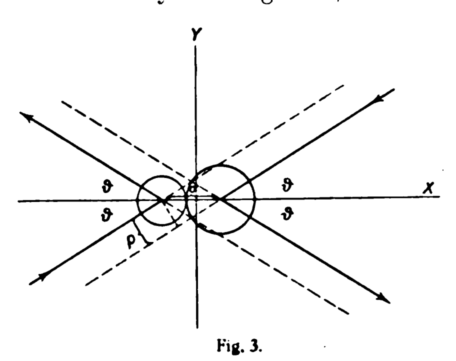


Fig. 3.

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= -\frac{\sigma m_2}{m_1 + m_2} + u_1 t, \quad & x_2 &= +\frac{\sigma m_1}{m_1 + m_2} + u_2 t, \\ y_1 &= w_1 t, & y_2 &= w_2 t, \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

so erhalten wir in unserem Koordinatensystem nach den Stoßgesetzen nach dem Stoß ($t > 0$)

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= -\frac{\sigma m_2}{m_1 + m_2} - u_1 t, & x_2 &= +\frac{\sigma m_1}{m_1 + m_2} - u_2 t, \\ y_1 &= w_1 t, & y_2 &= w_2 t. \end{aligned}\right\} \quad (48\text{a})$$

Also für die Relativkoordinaten der beiden Atome

$$\left.\begin{aligned} x &= x_2 - x_1 = \sigma \pm (u_2 - u_1) t = \sigma \pm u t \quad \text{für} \quad t \gtrless 0, \\ y &= y_2 - y_1 = (w_2 - w_1) t \qquad\qquad\qquad \text{für} \quad \text{bel. } t. \end{aligned}\right\} \quad (49)$$

Wir führen noch den Stoßparameter p ein, der den kürzesten Abstand der Mittelpunkte der Atome bedeutet, falls sie, ohne sich zu beeinflussen, geradlinig durcheinander durchfliegen würden. Dann ist, wie aus der Fig. 3 ersichtlich, der Ablenkungswinkel ϑ durch

$$\sin \vartheta = \frac{p}{\sigma} \quad (\text{für } p \leqq \sigma)$$

bestimmt. Nennen wir die totale Relativgeschwindigkeit

$$\sqrt{u^2 + w^2} = v,$$

so ist

$$u = v \cos \vartheta = v \sqrt{1 - \frac{p^2}{\sigma^2}},$$

und der Abstand

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

als Funktion der Zeit

$$r = \sqrt{\sigma^2 \pm 2 \sqrt{\sigma^2 - p^2}\, v t + v^2 t^2}, \qquad t \lessgtr 0. \tag{50}$$

Wir setzen jetzt (49) und (50) in die Invarianten (47) ein. Beachten wir, daß in unserem speziellen Koordinatensystem stets $z = 0$ ist, und daß x und r gerade, y dagegen ungerade Funktionen von t sind, und drücken wir die Exponentialfunktionen durch sin und cos aus, so wird

$$\left.\begin{aligned} |\mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}|^2 &= \mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}(-\omega)\, \mathfrak{e}_3^{\beta\beta}(+\omega) = 4\left[\int_0^\infty \frac{\cos 2\pi\omega t}{r^3}\, dt\right]^2, \\ |\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}|^2 &= \mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(-\omega)\, \mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(+\omega) = 4\left[\int_0^\infty \frac{x^2 \cos 2\pi\omega t}{r^5}\, dt\right]^2 \\ &\quad + 4\left[\int_0^\infty \frac{y^2 \cos 2\pi\omega t}{r^5}\, dt\right]^2 + 8\left[\int_0^\infty \frac{x\, y \sin 2\pi\omega t}{r^5}\, dt\right]^2 \end{aligned}\right\} \quad (51)$$

und beispielsweise von den höheren Feldfunktionen

$$\left.\begin{aligned} |\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}|^2 = \mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(-\omega)\,\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(+\omega) = 4\left[\int_0^\infty \frac{x^3\cos 2\pi\omega t}{r^7}\,dt\right]^2 \\ +12\left[\int_0^\infty \frac{x^2 y\sin 2\pi\omega t}{r^7}\,dt\right]^2 + 12\left[\int_0^\infty \frac{x y^2\cos 2\pi\omega t}{r^7}\,dt\right]^2 \\ +4\left[\int_0^\infty \frac{y^3\sin 2\pi\omega t}{r^7}\,dt\right]^2. \end{aligned}\right\} \quad (52)$$

Ähnlich ließen sich alle übrigen darstellen.

Diese Ausdrücke allgemein zu berechnen, wäre eine ziemlich hoffnungslose Aufgabe, aber sie ist glücklicherweise auch nicht nötig. Physikalisch beobachtbar sind, wie gesagt, nicht die Übergangswahrscheinlichkeiten $\Phi_{\tau\sigma}$ selber, sondern nur die mittleren Stoßflächen $S_{\tau\sigma}$. Es wären also die Integrale

$$2\pi\int_0^\infty p\,|\mathfrak{e}_n|^2\,dp$$

zu berechnen. Auch diese sind nicht auf einfache Weise streng auswertbar. Große Genauigkeit ist aber der Natur unserer ganzen Theorie nach zwecklos, und es genügt daher eine näherungsweise Berechnung. Eine solche wird man erhalten, wenn man für $p \leqq \frac{\sigma}{2}$ für die $\mathfrak{e}_n$ den Wert für zentrale Stöße (d. h. $p = 0$), und für $\frac{\sigma}{2} < p \leqq \sigma$ den Wert für tangentiale Stöße (d. h. $p = \sigma$) nimmt [1]). Dazu ist dann noch das Vorbeifliegen im größeren Abstand zu berücksichtigen.

Wir setzen demnach

$$2\pi\int_0^\infty p\,|\mathfrak{e}_n|^2\,dp = 2\pi\frac{\sigma^2}{8}|\mathfrak{e}_n|^2_{\text{zent}} + 2\pi\cdot\frac{3\sigma^2}{8}|\mathfrak{e}_n|^2_{\text{tang}} + 2\pi\int_\sigma^\infty p\,|\mathfrak{e}_n|^2\,dp. \quad (53)$$

Es genügt demnach, die beiden Grenzfälle des zentralen und des tangentialen Stoßes zu behandeln, da für das Vorbeifliegen in größerem Abstand offenbar dieselben Formeln wie für den letzteren gelten. Diese

[1]) Nach dem zweiten Mittelwertsatz der Integralrechnung gibt es einen Zwischenwert $0 \leq p \leq \sigma$, für den diese Trennung sogar genau richtig wäre. Indem wir speziell für ihn $\frac{\sigma}{2}$ nehmen, begehen wir natürlich einen kleinen Fehler, der aber an dem Charakter des Verlaufs von $S_{\tau\sigma}$ nichts Wesentliches ändern kann.

Spezialfälle liefern auch alles Wesentliche, falls man die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit für einen einzelnen Stoß wissen will.

Wir erledigen zunächst den zentralen Stoß. Es wird dann $p = 0$, und nach (49) und (50)

$$r = x = \sigma \pm v t, \quad y = 0,$$

und daher nach (51)

$$|\mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}|_z^2 = |\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}|_z^2 = 4\left[\int_0^\infty \frac{\cos 2\pi\omega t}{(\sigma + v t)^3}\, d t\right]^2. \tag{54}$$

Ebenso einfach werden alle höheren Feldfunktionen, nämlich allgemein wegen $y = 0$,

$$|\mathfrak{e}_n|_z^2 = 4\left[\int_0^\infty \frac{\cos 2\pi\omega t}{(\sigma + v t)^n}\right]^2 d t. \tag{54a}$$

Diese Integrale lassen sich auf Integralsinus und Integralkosinus zurückführen [1]). Wir führen den dimensionslosen Parameter

$$a = \frac{2\pi\omega\sigma}{v} \tag{55}$$

ein, und erhalten nacheinander

$$\int_0^\infty \frac{\cos 2\pi\omega t}{(\sigma + v t)^2}\, d t = \frac{1}{v\,\sigma^{n-1}} \int_0^\infty \frac{\cos a x}{(1 + x)^n}\, d x,$$

$$\int_0^\infty \frac{\cos a x}{(1 + x)^n}\, d x = \cos a \int_1^\infty \frac{\cos a y}{y^n}\, d y + \sin a \int_0^\infty \frac{\sin a y}{y^n}\, d y$$

$$= a^{n-1} \cos a \int_a^\infty \frac{\cos z}{z^n}\, d z + a^{n-1} \sin a \int_a^\infty \frac{\sin z}{z^n}\, d z.$$

Durch partielle Integration erhält man die Rekursionsformeln

$$\int_a^\infty \frac{\cos z}{z^n}\, d z = \frac{1}{n-1}\left(\frac{\cos a}{a^{n-1}} - \int_a^\infty \frac{\sin z}{z^{n-1}}\, d z\right),$$

$$\int_a^\infty \frac{\sin z}{z^n}\, d z = \frac{1}{n-1}\left(\frac{\sin a}{a^{n-1}} + \int_a^\infty \frac{\cos z}{z^{n-1}}\, d z\right).$$

Setzen wir noch (siehe Jahnke-Emde, S. 19)

$$\int_a^\infty \frac{\cos z}{z}\, d z = -C_i(a), \qquad \int_a^\infty \frac{\sin z}{z}\, d z = \frac{\pi}{2} - S_i(a),$$

1) Tafeln bei E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Leipzig 1909.

so bekommen wir für

$$\left.\begin{aligned} |e_3^{\alpha\beta}|_z^2 = |e_3^{\alpha\alpha}|_z^2 &= \frac{1}{v^2\sigma^4}\left[1 + a^2\left(\cos a\, Ci(a) + \sin a\left(Si(a) - \frac{\pi}{2}\right)\right)\right]^2, \\ |e_4^{\alpha\beta\gamma}|_z^2 &= \frac{1}{9\,v^2\sigma^6}\left[1 - \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{2}\cos a\left(\frac{\pi}{2} - S_i(a)\right) + \frac{a^3}{2}\sin a\, C_i(a)\right]^2. \end{aligned}\right\} \quad (56)$$

Für den tangentialen Stoß wird

$$x = \sigma, \quad y = vt, \quad r = \sqrt{\sigma^2 + v^2 t^2}, \quad (57)$$

wobei für Vorbeifliegen im Abstand $p > \sigma$ eben dieser Wert von p an Stelle von σ zu setzen ist. Nach (51), (52), (57) sind alle $|e_n|^2$ aus Integralen der Form

$$\int_0^\infty \frac{t^{2m}\cos 2\pi\omega t\, dt}{\left(\sqrt{\sigma^2 + v^2 t^2}\right)^{2n+1}} \quad \text{oder} \quad \int_0^\infty \frac{t^{2m+1}\sin 2\pi\omega t\, dt}{\left(\sqrt{\sigma^2 + v^2 t^2}\right)^{2n+1}}$$

aufgebaut. Diese lassen sich auf die modifizierten Besselschen Funktionen[1])

$$K_n(x) = \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})\cdot 2^n}{x^n\,\Gamma(\frac{1}{2})}\int_0^\infty \frac{\cos xu\, du}{\left(\sqrt{1+u^2}\right)^{2n+1}} \quad (58)$$

zurückführen. Durch partielle Integrationen erhalten wir nämlich nacheinander

$$\left.\begin{aligned} K_n(x) &= \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})\cdot 2^n(2n+1)}{x^{n+1}\,\Gamma(\frac{1}{2})}\int_0^\infty \frac{u\sin xu\, du}{\left(\sqrt{1+u^2}\right)^{2n+3}} \\ &= \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})\,2^n(2n+1)}{x^{n+2}\,\Gamma(\frac{1}{2})}\left[\int_0^\infty \frac{\cos xu\, du}{\left(\sqrt{1+u^2}\right)^{2n+3}} - \int_0^\infty \frac{(2n+3)\,u^2\cos xu}{\left(\sqrt{1+u^2}\right)^{2n+5}}\,du\right] \\ &= \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})\,2^n(2n+1)}{x^{n+2}\,\Gamma(\frac{1}{2})}\left[\int_0^\infty \frac{\cos xu\, du}{\left(\sqrt{1+u^2}\right)^{2n+3}} + \frac{2(2n+3)}{x}\left(\int_0^\infty \frac{u\sin xu\, du}{\left(\sqrt{1+u^2}\right)^{2n+5}} - \frac{(2n+5)}{2}\int_0^\infty \frac{u^3\sin xu\, du}{\left(\sqrt{1+u^2}\right)^{2n+7}}\right)\right] \end{aligned}\right\} \quad (59)$$

[1]) Tafeln bei G. N. Watson, Theory of Bessel Functions, Cambridge 1922; Gray, Mathews and Macrobert, Bessel Functions, London 1922.

und damit

$$\left.\begin{aligned}
\int_0^\infty \frac{\cos 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^3}\,dt &= \frac{1}{v\sigma^2}\,a K_1(a),\\
\int_0^\infty \frac{\sigma^2\cos 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^5}\,dt &= \frac{1}{3v\sigma^2}\,a^2 K_2,\\
\int_0^\infty \frac{v^2t^2\cos 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^5}\,dt &= \frac{1}{3v\sigma^2}(aK_1-a^2K_0),\\
\int_0^\infty \frac{\sigma v t\sin 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^5}\,dt &= \frac{1}{3v^2\sigma^2}\,a^2 K_1,\\
\int_0^\infty \frac{\sigma^3\cos 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^7}\,dt &= \frac{1}{5v\sigma^3}\,a^3 K_3,\\
\int_0^\infty \frac{\sigma^2 v t\sin 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^7}\,dt &= \frac{1}{15v\sigma^3}\,a^3 K_2,\\
\int_0^\infty \frac{\sigma v^2t^2\cos 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^7}\,dt &= \frac{1}{15v\sigma^3}(a^2K_1-a^3K_2),\\
\int_0^\infty \frac{v^3t^3\sin 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^7}\,dt &= \frac{1}{15v\sigma^3}(3a^2K_1-a^3K_0).
\end{aligned}\right\}\quad (60)$$

Aus (51), (52), (57) und (60) erhalten wir endlich

$$\left.\begin{aligned}
|\mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}|_t^2 &= \frac{4}{v^2\sigma^4}\,a^2K_1^2,\\
|\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}|_t^2 &= \frac{4}{9v^2\sigma^4}\Big[a^4K_2^2+(aK_1-a^2K_0)^2+2a^4K_1^2\Big],\\
|\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}|_t^2 &= \frac{4}{25v^2\sigma^4}\Big[a^6K_3^2+\tfrac{1}{3}a^6K_2^2+\tfrac{1}{3}(a^2K_1-a^3K_2)^2\\
&\qquad+\Big(a^2K_1-\frac{a^3}{3}K_0\Big)^2\Big].
\end{aligned}\right\}\quad (61)$$

Wir sehen aus (56) und (61), daß alle $|\mathfrak{e}_n|^2$ allgemein von der Form $\frac{1}{v^2\sigma^{2(n-1)}}F(a)$ werden, wie es bereits in § 5 angekündigt und gefordert wurde.

Für Vorbeifliegen in größerem Abstand gelten natürlich wieder genau die Formeln (61), nur daß $p > \sigma$ an Stelle von σ tritt, und auch $a = \frac{2\pi w p}{v}$ zu setzen ist. Diese so gewonnenen $|\mathfrak{e}_n|_p^2$ sind dann noch von $p = \sigma$ bis ∞ zu integrieren, was weiter unten ausgeführt wird.

Nach (29) und (36) haben wir nun

$$G^6 = 2\pi^2 \left(|\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}|^2 - \tfrac{1}{3} |\mathfrak{e}^{\alpha\alpha}|^2 \right). \tag{62}$$

Für G^8 nehmen wir als Repräsentanten, da sich doch nicht alle Glieder in (35) berücksichtigen lassen,

$$G_8^* = 2\pi^2 |\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}|^2, \tag{63}$$

womit wir jedoch sicher ein qualitativ richtiges Bild des Verlaufes bekommen. Nach (42) und (53) haben wir nun folgende Ausdrücke zu berechnen:

$$\left.\begin{aligned} F^n &= 2\pi \int_0^\infty p\, G^n\, dp \simeq \frac{2\pi\sigma^2}{8} G^n_{\text{zent}} + \frac{6\pi\sigma^2}{8} G^n_{\text{tang}} + R_n, \\ R_n &= 2\pi \int_\sigma^\infty p\, G^n\, dp. \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Nach (56), (61), (62) und (63) ist hier

$$\left.\begin{aligned} G^n_{\text{zent}} &= \frac{4\pi^2}{v^2} \frac{A_n}{\sigma^{n-2}}, \\ G^n_{\text{tang}} &= \frac{4\pi^2}{3v^2} \frac{B_n}{\sigma^{n-2}}, \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} A_6 &= \frac{1}{3}\left[1 + a^2\left(\cos a\, Ci + \sin a\left(Si - \frac{\pi}{2}\right)\right)\right]^2, \\ A_8 &= \frac{1}{18}\left[1 - \frac{a^3}{2} + \frac{a^3}{3}\cos a\left(\frac{\pi}{2} - Si\right) + \frac{a^3}{3}\sin a\, Ci\right]^2 \end{aligned}\right\} \tag{66}$$

und

$$\left.\begin{aligned} B_6 &= \frac{2}{3}\left[a^4(K_2^2 + 2K_1^2 + K_0^2) - 2a^2K_1^2 - 2a^3K_0K_1\right], \\ B_8 &= \frac{6}{25}\left[a^6K_3^2 + \frac{a^6}{3}K_2^2 + \frac{1}{3}(a^2K_1 - a^3K_2)^2 \right. \\ &\qquad \left. + \left(a^2K_1 - \frac{a^3}{3}K_0\right)^2\right]. \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

Für die Restglieder R_6, R_8 haben wir nach (64), (65) und (67) mit $b = \frac{2\pi w p}{v}$:

$$\left.\begin{aligned} R_6 &= \int_\sigma^\infty \frac{8\pi^3}{3 v^2 p^3} B_6(p)\, dp = \frac{16\pi^3}{9 v^2} \int_\sigma^\infty \frac{1}{p^3} \Big\{ b^4 (K_2^2 + 2 K_1^2 + K_0^2) \\ &\qquad - 2 b^2 K_1^2 - 2 b^3 K_0 K_1 \Big\}\, dp, \\ R_8 &= \int_\sigma^\infty \frac{8\pi^3}{3 v^2 p^5} B_8(p)\, dp = \frac{16\pi^3}{25 v^2} \int_\sigma^\infty \frac{1}{p^5} \Big\{ b^6 K_3^2 + \frac{b^6}{3} K_2^2 \\ &\qquad + \frac{1}{3} (b^2 K_1 - b^3 K_2)^2 + \Big(b^2 K_1 - \frac{b^3}{3} K_0 \Big)^2 \Big\}\, dp \end{aligned}\right\} \tag{68}$$

oder, wenn wir $x = \frac{2\pi w p}{v} = b$ als Integrationsvariable einführen

$$\left.\begin{aligned} R_6 &= \frac{16\pi^3}{9 v^2} \left(\frac{2\pi\omega}{v}\right)^2 \int_a^\infty \Big\{ x (K_2^2 + 2 K_1^2 + K_0^2) - \frac{2 K_1^2}{x} - 2 K_0 K_1 \Big\}\, dx, \\ R_8 &= \frac{16\pi^3}{25 v^2} \left(\frac{2\pi\omega}{v}\right)^4 \int_a^\infty \Big\{ x \Big(K_3^2 + \frac{2}{3} K_2^2 + \frac{1}{9} K_0^2 \Big) \\ &\qquad - \frac{2}{3} K_1 (K_2 + K_0) + \frac{4}{3x} K_1^2 \Big\}\, dx. \end{aligned}\right\} \tag{69}$$

Ein Teil dieser Integrale läßt sich wieder auf die K_n zurückführen. Es gelten nämlich für diese die Rekursionsformeln [1])

$$\left.\begin{aligned} \frac{2n}{x} K_n &= K_{n+1} - K_{n-1}; \quad K_{-n} = K_n, \\ \frac{d K_n}{d x} &= -\frac{1}{2} (K_{n+1} + K_{n-1}) = \frac{n}{x} K_n - K_{n+1} \\ &= -\frac{n K_n}{x} - K_{n-1}. \end{aligned}\right\} \tag{70}$$

Mit ihrer Hilfe bestätigt man leicht durch Ausdifferenzieren die Formeln (alle K_n verschwinden im Unendlichen)

$$\left.\begin{aligned} \int_a^\infty \frac{K_1^2}{x}\, dx &= \frac{1}{2} \{ K_1^2(a) - K_0^2(a) \}, \\ \int_a^\infty x K_n^2\, dx &= \frac{a^2}{2} (K_{n+1}^2 - K_n^2) - n a K_n K_{n+1}. \end{aligned}\right\} \tag{71}$$

[1]) Gray, l. c. S. 22.

Nur für $\int_a^\infty K_0 K_1\, dx$ gibt es keine elementare Formel, und es muß daher numerisch ausgewertet werden. Damit erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} R_6 &= \frac{8\pi^3}{9v^2}\left(\frac{2\pi\omega}{v}\right)^2\Big\{a^2(K_3^2 + K_2^2 - K_1^2 - K_0^2) - 4aK_2(K_3 + K_1) \\ &\qquad - 2(K_1^2 - K_0^2 + 2R_6^*)\Big\}, \\ R_6^* &= \int_a^\infty K_0 K_1\, dx, \\ R_8 &= \frac{8\pi^3}{9v^2}\left(\frac{2\pi\omega}{v}\right)^4\Big\{a^2(K_4^2 - \tfrac{1}{3}K_3^2 - \tfrac{2}{3}K_2^2 + \tfrac{1}{9}K_1^2 - \tfrac{1}{9}K_0^2) \\ &\qquad - 6aK_3K_4 - \frac{8a}{3}K_3K_2 - \tfrac{4}{3}R_6^*\Big\}. \end{aligned}\right\} \quad (72)$$

Um dies besser mit den normalen Stößen vergleichen zu können, setzen wir rückwärts $\frac{2\pi\omega}{v} = \frac{a}{\sigma}$ und erhalten

$$\left.\begin{aligned} R_6 &= \frac{\pi^3}{v^2\sigma^2}\,\frac{8}{9}\Big\{a^4(K_3^2 + K_2^2 - K_1^2 - K_0^2) - 4a^3K_2(K_3 + K_1) \\ &\qquad - 2a^2(K_1^2 - K_0^2 + 2R_6^*)\Big\} = \frac{\pi^3}{v^2\sigma^2}C_6, \\ R_8 &= \frac{\pi^3}{v^2\sigma^4}\,\frac{8}{25}\Big\{a^6\Big(K_4^2 - \frac{K_3^2}{3} - \frac{2}{3}K_2^2 + \frac{K_1^2 - K_0^2}{9}\Big) \\ &\qquad - a^5\big(6K_3K_4 + \frac{8}{3}K_3K_2\big) - \frac{4a^4}{3}R_6^*\Big\} = \frac{\pi^3}{v^2\sigma^4}C_8. \end{aligned}\right\} \quad (73)$$

Nach (64), (65) und (73) erhalten wir endlich

$$F = \frac{\pi^3}{v^2}\,\frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma^{n-4}}, \tag{74}$$

wobei $A_n + B_n$ den Anteil der direkten Stöße und C_n den des Vorbeifliegens ergibt.

Die Funktionen A_n, B_n und C_n haben folgenden Verlauf:

a	A_6	B_6	C_6	A_8	B_8	C_8
0,1	0,32	1,34	1,95	0,055	15,6	10,3
0,5	0,23	1,47	1,90	0,048	14,6	9,3
1	0,14	1,54	1,71	0,037	12,4	7,3
2	0,060	0,97	0,59	0,020	7,1	3,17
3	0,028	0,37	0,16	0,011	3,0	1,77
5	0,0071	0,028	0,013	0,003 5	0,32	0,44
10	0,00098	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,000 42	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$

Sie sind universell, d. h. nicht mehr von der Struktur der stoßenden Atome abhängig. Die angegebenen Formeln sind daher für alle Spezialfälle anwendbar.

Für große Werte des Parameters a kann die formelmäßige Darstellung sehr vereinfacht werden durch die Anwendung der bekannten asymptotischen, semikonvergenten Entwicklungen für die Si, Ci und K_n. Dies sind bekanntlich an sich divergente Reihendarstellungen, die aber für große Argumente eine gute Annäherung geben, wenn man nur die ersten Glieder benutzt. Man erhält so (siehe Jahnke-Emde, l. c. S. 19)

$$\left.\begin{aligned} Si - \frac{\pi}{2} &= -\frac{\cos x}{x}\left(1! - \frac{2!}{x^2} + \frac{4!}{x^4} - + \cdots\right) \\ &\quad - \frac{\sin x}{x}\left(\frac{1!}{x} - \frac{3!}{x^3} + \frac{5!}{x^5} - + \cdots\right), \\ Ci &= \frac{\sin x}{x}\left(1! - \frac{2!}{x^2} + \frac{4!}{x^4} - + \cdots\right) \\ &\quad - \frac{\cos x}{x}\left(\frac{1!}{x} - \frac{3!}{x^3} + \frac{5!}{x^5} - + \cdots\right) \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

und (siehe Watson, l c. S. 202)

$$K_n = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}\, e^{-x}\left\{1 + \frac{4n^2 - 1^2}{1!\,8x} + \frac{(4n^2 - 1^2)(4n^2 - 3^2)}{2!\,(8x)^2} + \cdots\right\}. \tag{76}$$

Damit wird nach (66) und (67) für hinreichend große a

$$\left.\begin{aligned} A_6 &= \frac{1}{3}\left[\frac{3!}{a^2} - \frac{5!}{a^4} + \frac{7!}{a^6} - +\right]^2 = \frac{12}{a^4} - \frac{480}{a^6} + - \cdots, \\ A_8 &= \frac{1}{18}\left[\frac{4!}{a^2} - \frac{6!}{a^4} + \frac{8!}{a^6} - +\right]^2 = \frac{32}{a^4} - \frac{1960}{a^6} + - \cdots, \\ B_6 &= \frac{\pi}{3}\, e^{-2x}(4a^3 + 3a^2 + \cdots), \\ B_8 &= \frac{\pi}{25}\, e^{-2x}\left(\frac{16}{3}a^7 + \frac{89}{3}a^4 + \cdots\right), \\ C_6 &= \frac{14\pi}{9}\, e^{-2x}a^2 + \cdots, \\ C_8 &= \frac{64}{225}\,\pi\, e^{-2x}a^4 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{77}$$

Es mag überraschen, daß die Werte für die Randstöße, nämlich die B_n und C_n, soviel stärker, nämlich exponentiell, verschwinden als die A_n, während sie aus ganz ähnlichen Ausdrücken, nämlich aus Integralen der Form $\int\limits_0^\infty \frac{\cos a\,x\,d\,x}{(\sqrt{1+x^2})^{2n+1}}$ an Stelle von $\int\limits_0^\infty \frac{\cos a\,x\,d\,x}{(1+x)^n}$ aufgebaut sind, die sich

nur durch den anderen Nenner unterscheiden. Es liegt dies an dem Verhalten in der Umgebung von $x = 0$, wo der Differentialquotient von $\frac{1}{(\sqrt{1+x^2})^{2n+1}}$ verschwindet, dagegen der von $\frac{1}{(1+x)^n}$ endlich bleibt.

Der andere Grenzfall, $\lim a \to 0$, ist ebenfalls einer einfachen Behandlung zugänglich, die hier nur kurz skizziert sei. A_6 und A_8 streben, wie aus (66) ersichtlich, den endlichen Maximalwerten $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{18}$ zu (Si strebt selbst gegen 0, während Ci nur logarithmisch unendlich wird). Ebenso bleiben alle weiteren A_n endlich. Die K_n verhalten sich, wie aus (58) hervorgeht, wie $1/a^n$. Nach (67) und (73) bleiben daher auch B_6, B_8 und weiter alle B_n endlich. Dies gilt sogar auch von den C_n, bei denen sich in der Grenze gerade die gegen ∞ strebenden Glieder herausheben.

§ 7. **Einige Anwendnngen der Theorie.** Um die Formeln des vorigen Paragraphen anwenden zu können, müssen wir noch die Mittelungsregeln, die wir an seinem Anfang herleiteten, beachten. Danach erhalten wir die quantentheoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten durch Mittelung über Anfangs- und Endbahn, wobei aber der Faktor $1/v^2$ auszunehmen ist. Wir führen die kritische Geschwindigkeit v_0 beim Stoß ein, bei der die kinetische Relativenergie $E = \frac{m_1 m_2 v^2}{2(m_1 + m_2)}$ der Atome gleich der Energie des Quantensprunges $h\nu$ ist, also

$$v_0 = \sqrt{\frac{h\nu(m_1 + m_2)}{m \,.\, m_2}}. \tag{78}$$

Dann ist der kritische Wert des Parameters a

$$a_0 = \frac{2\pi\nu\sigma}{v_0} = \pi\sigma\sqrt{\frac{2\nu m_1 \,.\, m_2}{h(m_1 + m_2)}}. \tag{79}$$

Wir kennzeichnen ferner die Größen vor dem Stoß durch den Index 1, die nach dem Stoß durch den Index 2.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für alle möglichen Stoßprozesse sind dann durch folgende Formeln gegeben, siehe (38), (42), (64), (65).

$$\left.\begin{aligned}
\Phi^{+}_{\sigma\tau_{\text{zent}}} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2}\sum_n (\Gamma_\tau\Gamma_\sigma)^{\pm}_n\left[\frac{A_n(a_1)}{\sigma_1^{n-2}} + \frac{A_n(a_2)}{\sigma_2^{n-2}}\right],\\
\Phi^{\pm}_{\tau\sigma_{\text{tang}}} &= \frac{2\pi^2}{3v_1^2 h^2}\sum_n (\Gamma_\tau\Gamma_\sigma)^{\pm}_n\left[\frac{B_n(a_1)}{\sigma_1^{n-2}} + \frac{B_n(a_2)}{\sigma_2^{n-2}}\right] \quad (n = 6,\ 8,\ \ldots),\\
S^{\pm}_{\tau\sigma} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2}\sum_n (\Gamma_\tau\Gamma_\sigma)^{\pm}_n\left[\frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma_1^{n-4}}\Big|_{a=a_1} + \frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma_2^{n-4}}\Big|_{a=a_2}\right].
\end{aligned}\right\} \tag{80}$$

In der Regel wird v_0 beträchtlich größer als die mittlere gaskinetische Geschwindigkeit sein. Dann erhalten wir einfacher mit genügender Näherung für:

Stöße erster Art: $v_1 > v_0 \gg v_2$, $v_2^2 = v_1^2 - v_0^2$, $A_n(a_1) \gg A_n(a_2)$ usw.

$$\left.\begin{aligned} \Phi^+_{\tau\sigma_{\text{zent}}} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^+_n \frac{A_n(a_1)}{\sigma_1^{n-2}}, \\ \Phi^+_{\tau\sigma_{\text{tang}}} &= \frac{2\pi^2}{3 v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^+_n \frac{B_n(a_1)}{\sigma_1^{n-2}}, \\ S^+_{\tau\sigma} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^+_n \frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma_1^{n-4}}\bigg|_{a=a_1}. \end{aligned}\right\} \tag{81}$$

Große Geschwindigkeiten (α-Strahlen): $v_1 \simeq v_2 \gg v_0$, $A_n(a_1) \simeq A_n(a_2)$ usw.

$$\left.\begin{aligned} \Phi^\pm_{\tau\sigma_{\text{zent}}} &= \frac{4\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^\pm_n \frac{A_n(a_1)}{\sigma_1^{n-2}}, \\ \Phi^\pm_{\tau\sigma_{\text{tang}}} &= \frac{4\pi^2}{3 v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^\pm_n B_n(a_1), \\ S^\pm_{\tau\sigma} &= \frac{4\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^\pm_n \frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma_1^{n-4}}\bigg|_{a=a_1}. \end{aligned}\right\} \tag{82}$$

Stöße zweiter Art: $v_1 \ll v_0 < v_2$, $v_2^2 = v_1^2 + v_0^2$, $A_n(a_1) \ll A_n(a_2) \simeq A_n(a_0)$ usw.

$$\left.\begin{aligned} \Phi^-_{\tau\sigma_{\text{zent}}} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^-_n \frac{A_n(a_0)}{\sigma_2^{n-2}}, \\ \Phi^-_{\tau\sigma_{\text{tang}}} &= \frac{2\pi^2}{3 v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^-_n \frac{B_n(a_0)}{\sigma_2^{n-2}}, \\ S^-_{\tau\sigma} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^-_n \frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma_2^{n-4}}\bigg|_{a=a_0}. \end{aligned}\right\} \tag{83}$$

Um diese Formeln anwenden zu können, sind nur noch nähere Angaben über die $(\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)_n$ zu machen. Für die sechste Ordnung ist nach (29) $(\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)_6 = |\mathfrak{A}_\tau|^2 |\mathfrak{B}_\sigma|^2$ das Produkt der Quadrate der Amplituden der Partialschwingungen der beiden Atome. Diese lassen sich aus den Lebensdauern der entsprechenden Zustände berechnen. Für die spontane Ausstrahlung eines Atoms ist nämlich die Übergangswahrscheinlichkeit [siehe z. B. Born und Jordan, l. c. S. 496, (10)]

$$a_\tau = \frac{64\pi^3}{3 c^3 h} \nu_\tau^3 |\mathfrak{A}_\tau|^2, \tag{84}$$

wo ν_τ die Frequenz der entsprechenden Spektrallinie des Einzelatoms ist. Zwischen der mittleren Lebensdauer eines Zustandes und der Über-

gangswahrscheinlichkeit besteht, wenn nur ein Quantensprung in Betracht kommt, die Beziehung

$$T_\tau = \frac{1}{a_\tau},$$

und daher ist

$$|\mathfrak{A}_\tau|^2 = \frac{3\,c^3 h}{64\,\pi^3\,T_\tau\,\nu_\tau^3}. \tag{84 a}$$

Für die Quadrupol- bzw. noch höheren Momente, die in die höheren Näherungen eingehen, ist es schwer, genauere Angaben zu machen. Es sei aber hier wenigstens ihre Größenordnung angegeben. Nach ihrer klassischen Definition als elektrische Momente ist diese für den m-Pol etwa

$$|\mathfrak{A}_\tau^{(m)}| \sim e\left(\frac{\sigma\,o_\tau}{2}\right)^{m/2}, \tag{85}$$

d. h. Elementarladung multipliziert mit dem Atomradius $(\sigma/2)$ zur $m/2$. Potenz mal einen Zahlenfaktor $o_\tau^{m/2}$, der die Amplitude der entsprechenden Partialschwingung kennzeichnet. Die Größe o_τ wird dabei von der Größenordnung 1, dabei aber eher etwas kleiner als 1 sein, da z. B. nach den Modellvorstellungen etwa die Summe der Amplituden der Dipolschwingungen den Atomradius ergeben wird. Für die Mehrfachpole dürfte er ferner erheblich kleiner als für die Dipole sein. $(\Gamma_\tau\Gamma_o)_n$ wird danach von der Größenordnung

$$(\Gamma_\tau\Gamma_o)_n \sim e^4\left(\frac{\sigma\,o_{\tau o}}{2}\right)^{n-2}. \tag{85 a}$$

Danach werden die Übergangswahrscheinlichkeiten von der Größenordnung

$$\Phi_{\tau o}^{\pm} = \frac{2{,}4\,.\,10^{16}}{v_1^2}\left(\frac{o_{\tau o}}{2}\right)^{n-2} A_n(a_0) \quad (\text{bzw. } B_n). \tag{86}$$

Wir sehen zunächst hieraus, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten, die von den höheren Momenten herrühren, von derselben Größenordnung sind wie die von den Dipolen. Der Hauptunterschied liegt nur in den Werten der Faktoren $\left(\frac{o_{\tau o}}{2}\right)^{n-2}$. Es ist interessant, hiermit ein Resultat von **Placinteanu**[1]) zu vergleichen, nach dem die von den Quadrupolmomenten herrührende spontane Strahlung der Atome etwa 10^{-6} mal geringer ist als die Dipolstrahlung. Es ist also ein prinzipieller Unterschied zwischen Strahlung und Stoß vorhanden, und damit erklärlich, daß die für die spontane Strahlung verbotenen Übergänge bei den Stößen keine wesentliche Sonderstellung einnehmen. Sie kommen eben durch

[1]) Placinteanu, Göttinger Dissertation 1926, erscheint in der ZS. f. Phys.



das Vorhandensein höherer Momente zustande, die für die Strahlung keinen merklichen Beitrag geben.

Falls v_1 nicht sehr groß oder $o_{\tau\sigma}$ bzw. A_n nicht sehr klein wird, können unsere berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten beträchtlich größer als 1 werden. Das bedeutet natürlich, daß die wirkliche Übergangswahrscheinlichkeit in diesen Fällen gleich 1 ist, da sie an sich nicht größer als 1 sein kann, daß also bei jedem Stoß ein Quantensprung erfolgt. Dann kann auch der Wirkungsquerschnitt $S_{\tau\sigma}$ erheblich größer als der tatsächliche Querschnitt des Atoms werden, da in diesem Falle auch durch Vorbeifliegen im kleinen Abstand Sprünge induziert werden.

Für die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit ist neben der Relativgeschwindigkeit v_1 nach dem Gesagten in erster Linie der Wert des Parameters a_0, der in (79) gegeben ist, maßgeblich. Er wird, da ja die Atomdurchmesser und die Massen der Atome nicht in sehr weitem Umfang variieren, in erster Linie durch die resultierende Schwingungszahl ν bestimmt, deren Wurzel er proportional ist. Hieraus geht hervor, daß der wesentlichste Faktor die Größe des Energieumsatzes ist, derart, daß Prozesse, bei denen ein großer Energiebetrag von kinetischer in innere Atomenergie umgewandelt wird oder umgekehrt, entsprechend geringere Wahrscheinlichkeiten erhalten.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen wird a_0 bereits ziemlich groß, z. B. für $\sigma = 10^{-8}$ cm, $\nu = 10^{15}$, $m_1 = m_2 = 10 \cdot 10^{-24}$ g gleich 38. Nach den Formeln (77) werden für derartige Werte die A_n bereits ziemlich klein, so daß die Werte der entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten auf ein zulässiges Maß herabgedrückt werden, wobei die B_n und C_n überhaupt keinen nennenswerten Beitrag geben, da sie exponentiell verschwinden. Dies bedeutet, daß nur die zentralen Stöße wirksam sind. Natürlich ist dies nicht buchstäblich aufzufassen. Die zentralen Stöße in unserer Ausdrucksweise sind die Repräsentanten derjenigen Stöße, bei denen eine größere Ablenkung von der geradlinigen Bahn stattfindet. Diese Ablenkung bildet auch den mathematischen Grnnd dafür, daß die Energie noch eine nennenswerte Größe besitzt. Eine Knickbahn bildet eben physikalisch einen viel tieferen Eingriff in den Mechanismus der Atome, der sich so auch in unseren Formeln widerspiegelt. Auf Grund dieser Verhältnisse läßt es sich auch verstehen, daß dem wirklichen Atomradius für die Stoßprozesse eine gewisse Bedeutung zukommt, denn man kann seine gaskinetische Definition so fassen, daß man sagt, daß er die Grenze darstelle, bis zu der ein anderes Atom kommen könne, ohne merklich in seiner Bahn abgelenkt zu werden. Aus dieser Überlegung

geht hervor, daß für $a_0 \gg 1$ der Wirkungsquerschnitt nicht größer als der Atomquerschnitt sein kann, daß also in der üblichen Ausdrucksweise die Ausbeute $\leqq 1$ sein muß.

Ganz anders werden die Verhältnisse, wenn a_0 kleiner wird. Dies tritt nach (79) dann ein, wenn die resultierende Schwingungszahl genügend klein wird, also z. B. bei sensibilisierter Fluoreszenz, wenn beide Quantensprünge sich beinahe kompensieren, oder bei einem Übergang in einen sehr benachbarten Term. Diese Prozesse werden gegenüber solchen mit größerem Energieumsatz sehr stark bevorzugt sein. Wie aus der Tabelle S. 528 ersichtlich ist, spielen dann auch die indirekten Stöße, also solche ohne wesentliche Ablenkung, eine Hauptrolle. Das Verhältnis der Wirkung der indirekten Stöße zu den tangentialen und den zentralen Stößen war ja direkt durch $C_n : B_n : A_n$ gegeben. Für sehr kleine a_0 überwiegen die C_n sogar. Wir haben hier eine Art Resonanzeffekt, der, wie gesagt, zu Wirkungsquerschnitten bedeutend größer als der Atomquerschnitt führen kann.

In der Tat sind solche Fälle häufiger bekannt geworden. Es gehören hierher in erster Linie die Versuche betreffend die Auslöschung der Polarisation der Resonanzstrahlung, über die z. B. Schütz kürzlich berichtet hat[1]). Erregt man die Hg-Resonanzfluoreszenz durch linear polarisiertes Licht der Linie 2537, so ist diese bei Abwesenheit störender Einflüsse ebenfalls zu fast 100 Proz. polarisiert. Diese Polarisation wird nach Wood[2]) durch Zusatz von Edelgasen von etwa 1 mm Druck bereits erheblich geschwächt, bei 5 mm fast ganz zum Verschwinden gebracht. Steigert man aber den Hg-Dampfdruck selbst, so genügt schon eine Erhöhung von 10^{-4} auf 10^{-3} mm, um einen merklichen Effekt hervorzurufen. Man kann nun offenbar die Depolarisation so interpretieren, daß durch die Stöße Sprünge der Richtungsquantelung induziert werden. Dies ist natürlich nur eine andere Ausdrucksweise dafür, daß durch die wechselnden Atomfelder Störungen der Achsenrichtungen der Atome hervorgerufen werden. Da nun die Energiedifferenzen der verschiedenen Lagen außerordentlich klein sind, so werden die Übergangswahrscheinlichkeiten für diese Sprünge sehr groß werden, d. h. schon bei Fremdgasen die Wirkung auf Polarisation sehr viel stärker sein als auf die Auslöschung, was ja auch beobachtet wird. Betrachten wir nun noch die Wirkung der Stöße der Hg-Atome untereinander, so ist es klar, daß sie noch größer sein muß. Es kann hier z. B. noch der Prozeß hinzukommen,

[1]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 260, 1925.
[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 1007, 1922.

daß beim Stoß ein Atom hinunterspringt und das andere herauf, wobei keine kinetische Energie umgesetzt zu werden braucht. Dieser Vorgang wird also sehr häufig vorkommen und wohl im allgemeinen auch mit einer Änderung der Atomorientierung verbunden sein. Danach sind Wirkungsquerschnitte für die Depolarisation von dem 66fachen des normalen, wie sie Schütz errechnet, durchaus zu erwarten und zu verstehen. Dagegen ist das merkwürdige Resultat von Schütz, daß bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes die Depolarisation durch die Stöße merklich unabhängig von der Stärke des Feldes sei, ganz entgegen der theoretischen Erwartung und, worauf mich Herr Prof. Franck aufmerksam machte, wohl damit zu erklären, daß die Aufspaltung der Linie selbst [1]) von derselben Größenordnung wie die Zeemanaufspaltung ist, so daß man immer ein Gewirr dicht benachbarter Terme hat. Wenn dagegen der Zeemaneffekt gegenüber der Linienaufspaltung überwiegt, ist natürlich eine Abnahme der depolarisierenden Wirkung der Stöße zu erwarten. Eine quantitative Rechnung ist allerdings auf der hier gegebenen Grundlage noch nicht möglich, da es sich um Atome der gleichen Art handelt, die zusammenstoßen. Ähnliche Verhältnisse wie beim Hg finden sich auch beim Na.

Daß Sprünge mit kleinem Energieumsatz bevorzugt werden, müßte man auch aus den Versuchen über Anregung von Spektren durch sensibilisierte Fluoreszenzen sehen, derart, daß die Terme, die sich in ihrer Energiedifferenz nur wenig von der anregenden Energie unterscheiden, am häufigsten angeregt werden. In der Tat liegen Andeutungen [2]) hierfür vor, doch können viele Einflüsse das Bild verwischen.

In der Grenze für kleine bzw. große Geschwindigkeiten ergibt sich folgendes. Bei einem Stoß zweiter Art wird die Übergangswahrscheinlichkeit für $\lim v_1 = 0$ nach (83) beliebig groß, und zwar wie $1/v_1^2$. Wir haben also hier wieder einen Resonanzeffekt. Dabei ist aber zu beachten, daß unsere Übergangswahrscheinlichkeit sich auf den ganzen Stoß bezieht, dessen Dauer auch, allerdings nur wie $1/v_1$, unendlich wird. Für größere Geschwindigkeiten nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit dann ständig ab, bis v_1 von derselben Größenordnung wie v_0 wird. In der Umgebung von $a_1 = 1$ liegt dann ein sekundäres Maximum.

Bei Stößen erster Art setzt die Übergangswahrscheinlichkeit bei Überschreiten der kritischen Geschwindigkeit nach (81) ebenfalls mit einem endlichen Werte ein, um zunächst wie $v_1^2 = [v_0 + (v_1 - v_0)]^2$ zuzunehmen.

---

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 761, 1925.

[2]) G. Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.

Dieses theoretische Verhalten ist allerdings sicher stark idealisiert. Die Übergangswahrscheinlichkeit für den Elementarprozeß kann ja nicht größer als 1 sein, und dementsprechend auch nicht unbegrenzt zunehmen, wie es hier für die Stöße zweiter Art herauskam. Geben wir dies zu, so muß dem nach der thermodynamischen Beziehung (42) auch bei den Stößen

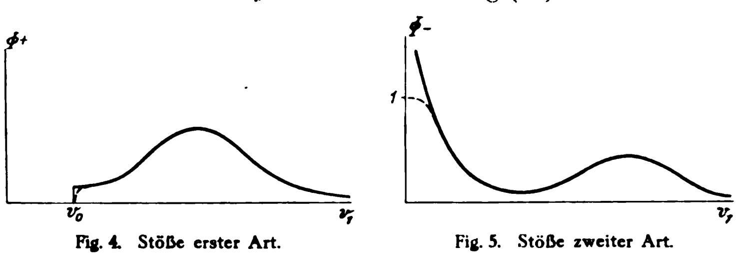


Fig. 4. Stöße erster Art. Fig. 5. Stöße zweiter Art.

erster Art ein Absinken der Übergangswahrscheinlichkeit gegen 0 bei Annäherung an den kritischen Wert der Stoßgeschwindigkeit entsprechen.

Trotzdem ist den Übergangswahrscheinlichkeiten > 1 nicht jede physikalische Bedeutung abzusprechen. Die Übergangswahrscheinlichkeit bezog sich ja auf die ganze Stoßbahn, und wenn sie > 1 wird, so heißt das eben, daß der Sprung schon vor Durchlaufen der ganzen Bahn erfolgt.

Dieser Effekt kann sich dann eventuell in einer Vergrößerung des Wirkungsquerschnittes äußern.

Für sehr große Geschwindigkeiten [Formeln (82)] nehmen die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Elementarprozeß für Stöße aller Art wie $1/v_1^2$ ab. Dann werden jedoch die tangentialen Stöße bzw. auch die indirekten Stöße von großer Wichtigkeit, um schließlich sogar zu überwiegen. Diesen Grenzfall genauer zu behandeln, hat aber an dieser Stelle wenig Zweck, da es sich hierbei meistens um geladene Teilchen handelt, während wir unserer Rechnung neutrale Atome zugrunde legten. Es bietet aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten, elektrische Ladungen mit zu berücksichtigen, wie später an anderer Stelle ausgeführt werden soll. Dabei ergeben sich die bisherigen, eingangs zitierten Theorien der Bremsung von α-Strahlen als Spezialfälle.

Im ganzen erhalten wir also für die Übergangswahrscheinlichkeiten als Funktionen der Stoßgeschwindigkeit qualitativ folgenden Verlauf, wobei die zu erwartenden Abweichungen von der Theorie gestrichelt eingezeichnet sind. Die Maxima liegen in der Gegend von $a = \frac{2\pi\sigma\nu}{v} = 1$, also bei sehr großen Geschwindigkeiten.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. der Wirkungsquerschnitt für eine bestimmte Geschwindigkeit sind nun noch nicht unserer Beob-

achtung zugänglich, sondern nur ein Mittelwert über alle gaskinetischen Stöße. Dieser ist für Stöße zweiter Art leicht zu bilden. Die Zahl der Stöße von einer Relativgeschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ ist in (40), § 5, gegeben, und der Mittelwert einer Funktion $F(v)$ ist also

$$\overline{F(v)} = \frac{\int\limits_0^\infty F(v)\,Z(v)\,dv}{\int\limits_0^\infty Z(v)\,dv}. \tag{87}$$

Für Stöße zweiter Art können wir mit genügender Näherung bei nicht zu hohen Temperaturen die Ausdrücke (83) verwenden, und bekommen damit z. B.

$$\overline{S_{\tau\sigma}^{-}} = \frac{2\pi^2 (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)_n^- (A_n + B_n + C_n)}{h^2 \sigma_2^{n-4}}\ \frac{\int\limits_0^\infty v\,e^{-\beta v^2}\,dv}{\int\limits_0^\infty v^3\,e^{-\beta v^2}\,dv}\Bigg|_{a = a_0}, \tag{88}$$

$$\beta = \frac{m_1 m_2}{2kT(m_1 + m_2)},$$

worin wir normalerweise B_n und C_n vernachlässigen können. Nun gilt allgemein die Integralformel

$$\int\limits_0^\infty x^n e^{-\beta x^2}\,dx = \frac{1}{2\beta^{\frac{n+1}{2}}}\,\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \qquad (n \geqq 0),$$

und damit wird

$$\overline{S_{\tau\sigma}^{-}} = \frac{2\pi^2 (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)_n^- A_n(a_0)}{h^2 \sigma_2^{n-4}}\ \frac{m_1 m_2}{2kT(m_1 + m_2)}. \tag{89}$$

Diese Formel liefert also zugleich die Temperaturabhängigkeit, der Ausbeuten bei Stößen zweiter Art, und zwar sehen wir, daß sie umgekehrt proportional mit der Temperatur gehen. Allerdings ist zu bemerken, daß nach der Ableitung (89) nur richtig sein kann, wenn das Gebiet, in dem die $\Phi_{\tau\sigma}^{-} > 1$ werden, schmal genug ist, wenn also $S_{\tau\sigma}^{-}$ kleiner als der Atomquerschnitt ist. Wir werden also folgendes Bild erhalten, wobei wieder die ausgezogene Kurve die rechnungsmäßige, und die gestrichelte die zu erwartende ist.

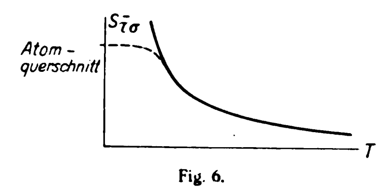


Fig. 6.

Die entsprechende Rechnung für Stöße erster Art ist nicht so einfach durchzuführen. Sie böte insofern ein Interesse, als sie eine Theorie der

Temperaturanregung liefern würde. Hierzu wäre aber wiederum die Behandlung der Stöße gleicher Komponenten erforderlich, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen sei.

Hinsichtlich der Ausbeute bei Stößen zweiter Art liegen Untersuchungen von Stuart[1]) und Mannkopff[2]) vor; sucht man aber Anschluß an unsere Formel (89), so sieht man, daß ein quantitativer Vergleich wegen unserer ungenauen Kenntnis der Atom- bzw. Molekülkonstanten nicht gut möglich ist. Immerhin kann man aber qualitativ sich ganz gut ein Bild von den Resultaten machen.

Zunächst erhalten wir unter plausiblen Annahmen die richtige Größenordnung der Effekte. Nehmen wir etwa die obigen Werte $m_1 = m_2 = 10 . 10^{-24}$, $\nu = 10^{15}$ und $T = 300^0$, $o = 1$ [vgl. (85a)], so wird in der Tat ziemlich genau gerade $S = \pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2$, d. h. wir kommen auf die Größenordnung des Atomquerschnitts. Diese Größe wird bei einigen Zusatzgasen wie O_2, CO_2, H_2 für die Quecksilberresonanzfluoreszenz, und bei N_2 für die D-Linienfluoreszenz des Natriums tatsächlich auch erreicht, ja schon etwas überschritten. Letzteres ist allerdings wohl darauf zurückzuführen, daß durch die Stöße Quantensprünge in den Molekülkonfigurationen ausgelöst werden. Solche sind zwar, wie wir wissen, optisch bei der zur Verfügung stehenden Energie nicht möglich, durch Stoß könnten sie aber sehr wohl induziert werden, wie überhaupt die verbotenen Übergänge, die nur ceteris paribus nach § 4 eine geringere Wahrscheinlichkeit erhalten. Ist dies der Fall, so kann der Energieumsatz viel geringer und damit die Stoßübergangswahrscheinlichkeit entsprechend groß sein. So ist wohl auch das merkwürdige Verhalten von H_2 zu verstehen, daß die Hg-Resonanzfluoreszenz mit ihrem relativ großen Energieinhalt stark auslöscht, die energieärmere D-Linienfluoreszenz dagegen nur ziemlich schwach. Das angeregte Hg kann eben H_2 dissoziieren[3]), das H_2-Molekül beim Zerfall also jede beliebige Energiemenge aufnehmen, während es bei Na noch nicht gesprengt wird. Daher kann auch die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Stoß mit Hg größer sein als für Na. Bei N_2 ist das Verhalten gerade umgekehrt, es wirkt schwach auf Hg, dagegen kräftig auf Na. Dies läßt sich vielleicht schon durch die Energieverhältnisse erklären, immerhin können aber auch, wie schon Stuart andeutete, Schwingungen des N_2-Moleküls dabei eine Rolle

[1]) Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.
[2]) Mannkopff, ebenda **36**, 315, 1926.
[3]) G. Cario und J. Franck, ebenda **11**, 161, 1922.

spielen. Infolge dieser vielen verschiedenen Nebenumstände, die sich ziemlich unserer Kontrolle entziehen, ist es jedenfalls gar nicht zu erwarten, daß man einfache Zusammenhänge zwischen der Fähigkeit auszulöschen und anderen Eigenschaften des Moleküls erhält, und ebenso ist eine quantitative Prüfung der Theorie fast unmöglich gemacht. Bei dem Vergleich des Verhaltens von Hg und Na ist außerdem die Anwesenheit des metastabilen $2\,p_3$-Terms beim Hg zu beachten, für den beim Na kein Analogon vorliegt. Durch Sprünge, die zu ihm führen anstatt zum Normalzustand, kann das Bild ebenfalls sehr erheblich geändert werden.

Wirklich saubere Verhältnisse liegen nur bei den Edelgasen vor, die in Übereinstimmung mit ihrer hohen Symmetrie nur eine sehr geringe Wirksamkeit zeigen. Die Unterschiede der Wirkung sind hier wirklich in erster Linie auf die Unterschiede der Faktoren Γ_τ zu schieben. Es zeigt sich nun nach Stuart (l. c.), daß die Edelgase mit höherem Atomgewicht erheblich stärker wirken als die mit kleinerem. Dies ist in Übereinstimmung mit ihrer viel leichteren Polarisierbarkeit, die natürlich ebenfalls mit den Γ_τ zusammenhängt.

Eine quantitative Behandlung scheint mir jedoch bei allen diesen hier zitierten Versuchen noch nicht möglich zu sein. Wie gesagt, werden bei den Molekülen die Schwingungen, die sich ganz unserer Kontrolle entziehen, eine wesentliche Rolle spielen, und über die mittleren Quadrupolmomente der Edelgase z. B. lassen sich gegenwärtig auch keine bestimmten Angaben machen. Eher könnte man den Versuch machen, letztere aus unserer Theorie abzuschätzen.

Es muß ferner bei den verschiedenen Vernachlässigungen, die wir teilweise machen mußten, immer mit einer erheblichen Ungenauigkeit der Zahlenresultate gerechnet werden, so daß die gegenwärtige Unmöglichkeit einer quantitativen Prüfung nicht so sehr ins Gewicht fällt. Jedenfalls erhält man aber die richtige Größenordnung der Effekte, und es können qualitativ viele wesentliche Züge der Beobachtung wiedergegeben werden. Als Hauptresultat dürfen wir also wohl aussprechen, daß es vorläufig noch nicht notwendig erscheint, für die hier behandelten Fälle neue Grundlagen zu suchen, sondern daß das Korrespondenzprinzip noch ziemlich weitgehend ausreicht. Von Wichtigkeit wird es natürlich sein, auch die Stöße geladener bzw. gleicher Teilchen auf dieselbe Weise zu untersuchen. Dies soll bei späterer Gelegenheit nachgeholt werden.

Zum Schluß möchte ich den Herren Professoren M. Born und J. Franck für die Anregung zu dieser Arbeit sowie viele Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Über die Möglichkeit der Erregung von Röntgenstrahlen durch den Stoß von α- und Kanalstrahlen.

Von C. Gerthsen in Kiel.

(Eingegangen am 14. Februar 1926.)

1. Zur Bestimmung der höchsten Frequenz ν_g, die durch Elektronenstoß angeregt werden kann, genügt erfahrungsgemäß schon allein die Forderung, daß bei dem Elementarprozeß die Gesamtenergie erhalten bleibe:

$$h\nu_g = {}^1/_2 m v^2 = e\Phi. \qquad (1)$$

Nimmt man an, daß die Emission der Röntgenstrahlung durch eine stoßartige Energieübertragung auf ein einziges Atomelektron eingeleitet wird, so taucht die Frage auf, ob auch der zweite fundamentale Erhaltungssatz der Mechanik gilt, der Satz von der Erhaltung des Impulses. Joos und Kulenkampff[1]) haben darauf hingewiesen, daß die Forderung der Impulserhaltung an der Gleichung (1) eine kleine Korrektur anbringen würde, die jedoch so klein ist, daß sie sich dem experimentellen Nachweis entzieht. Daher läßt die experimentelle Bestätigung der Gleichung (1) noch keinen Schluß über den Mechanismus der Stoßanregung zu.

Ganz andere Folgerungen ergeben sich, wenn nicht Elektronen, sondern Teilchen von der Masse ganzer Atome, positive Teilchen, zur Anregung verwendet werden sollen. Der Satz von der Impulserhaltung verbietet hier die völlige Übernahme der kinetischen Energie des stoßenden Teilchens durch ein Elektron; die Beziehung (1) kann nicht mehr zutreffen, falls die klassischen Erhaltungssätze gelten. Wir wollen hier darauf hinweisen, daß Beobachtungen vorliegen, die zu zeigen scheinen, daß die Art der von positiven Teilchen angeregten Wellenstrahlung die Beachtung der klassischen Dynamik beim Stoß fordert.

Historisch ist voranzuschicken, daß die Forderung der Impulserhaltung beim Energieaustausch zwischen positiven Teilchen und Elektronen bereits mehrfach[2]) mit Erfolg verwendet worden ist, um den Energieverlust zu beschreiben, den die primären positiven Teilchen beim Durchtritt durch Materie erleiden. Auf die Konsequenzen für die einzelnen Elektronen haben J. J. Thomson[3]) in seiner Ionisationstheorie sowie Joos und

[1]) G. Joos und H. Kulenkampff, Phys. ZS. **25**, 257, 1924.

[2]) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913; **30**, 58, 1915; Henderson, ebenda **44**, 680, 1922.

[3]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **23**, 449, 1912.



Kulenkampff[1]) hingewiesen, indem diese die Ereignisse im fliegenden Teilchen selbst — die Rückwirkung auf dessen Elektronen — betrachten und dabei sehr interessante Folgerungen über den Übergang zwischen α-Strahl- und Kanalstrahlcharakter ziehen. Wir richten hier unsere Aufmerksamkeit auf die angeregte Röntgenstrahlung.

2. Nach unserer heutigen Modellvorstellung ist der Anregungsprozeß einer Röntgenstrahlung fast stets als ein Ionisationsprozeß aufzufassen. So ist denn die Frage der Anregungsmöglichkeit mit der der Ionisierungsmöglichkeit identisch. Diese hat durch die Thomsonsche Ionisationstheorie, die für den Stoß von β-Strahlen durch die Arbeiten von Wilson[2]) in den wesentlichen Teilen glänzend bestätigt worden ist, auf Grundlage der mechanischen Gesetze ihre Behandlung gefunden. Mit Rücksicht auf die Erhaltung des Impulses ist die maximale Geschwindigkeit, die bei zentralem Stoß einem ruhenden Elektron durch ein schweres positives Teilchen übertragen werden kann, die doppelte Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens. Immer dann, wenn die übertragene Energie größer ist als die Ablösearbeit des gestoßenen Elektrons, wird das Atom ionisiert und die Voraussetzung für die Emission eines Strahlungsquants geschaffen. Die Anregungsfähigkeit positiver Strahlen sollte also mit derjenigen von Elektronen der doppelten Geschwindigkeit vergleichbar sein. Die zu H-Kanalstrahlen gehörende Anregungsspannung V ist durch die Beziehung

$$V = 450\,\Phi \tag{2}$$

mit der Elektronenanregespannung Φ verknüpft.

Nun scheint es in der Tat nicht möglich zu sein, durch Verwendung von Kanalstrahlen Röntgenstrahlen anzuregen, deren $h\nu$ der angewandten kinetischen Energie gleichkommt. J. J. Thomson[3]) hat festgestellt, daß von der Auftreffstelle von Kanalstrahlen auf Platin, deren Geschwindigkeit er auf $2 \cdot 10^8$ cm/sec schätzt und die daher notwendig H-Kanalstrahlen sein müssen, eine ganz weiche, äußerst absorbierbare Röntgenstrahlung ausgeht, deren Härtebereich er durch Vergleich mit der Absorbierbarkeit von Röntgenstrahlen, die er durch Kathodenstrahlen bekannter Geschwindigkeit erzeugt, zwischen 10 und 80 Volt einzuschließen vermag[4]). Man wird vermutlich diese Strahlung als eine O-Strahlung des Platins anzu-

---

1) G. Joos und H. Kulenkampff, l. c.

2) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **104**, 1, 1923.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. **28**, 620, 1914.

4) Anm. b. d. Korr. In eigenen Versuchen konnte durch lichtelektrische Aufladung einer von diesen Strahlen getroffenen Platte einwandfrei nachgewiesen werden, daß die Härte der Strahlung größer als 13 Volt ist.

sprechen haben. Die Impulserhaltungsforderung würde für die Annahme ruhender Elektronen im Atom als kurzwellige Grenze 45 Volt geben. — Eine härtere Strahlung wird nicht gefunden, die Folgerung aus der klassischen Dynamik erscheint in ihrer wesentlichsten ganz einfachen Konsequenz erfüllt.

Fermi[1]) hat kürzlich eine Theorie entwickelt, die versucht, auf eine mechanische Beschreibung des Stoßvorgangs zu verzichten und die Anregung auf Absorption einer dem stoßenden Teilchen zugeordneten virtuellen Strahlung zurückzuführen, deren Intensitätsverteilung über die quantentheoretisch erlaubten Frequenzen aus einer Zerlegung des Feldes durch ein Fouriersches Integral in harmonische Komponenten bestimmt wird, die aber erst dann dem das Feld erzeugenden stoßenden Teilchen Energie entzieht, wenn sie durch das anzuregende bzw. zu ionisierende Atom absorbiert wird. Nach der Fermischen Theorie sollte für den Stoß von Kanalstrahlen die Gleichung (1) unverändert gültig sein. Da die Wahrscheinlichkeit der Anregung der Frequenz ν der Intensität der entsprechenden virtuellen Strahlung proportional angenommen wird, so folgert man aus den Fermischen Formeln, daß die Ergiebigkeit der Erregung harter Röntgenstrahlen — auf die Zahl der „gestoßenen“ Atome bezogen — durch Kanalstrahlen um einige Zehnerpotenzen größer sein müßte als für Kathodenstrahlen gleicher Energie. Die Aussagen dieser Theorie stehen also hier in Gegensatz zur mechanischen Stoßtheorie und gleichzeitig nach dem, was wir oben ausführten, zur Erfahrung.

Nach unserer heutigen Kenntnis von der Eigenstrahlung der leichten Elemente scheint es aussichtsvoll, die Gesetze der Anregung durch Kanalstrahlenstoß in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens und der Natur der gestoßenen Atome zu untersuchen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

3. Wenn die hier besprochene Auffassung von der Strahlanregung schlüssig ist, so müssen beim Stoß positiver Teilchen aus den äußeren Schalen der Atome wegen der geringen Ablösearbeit auch Elektronen befreit werden, die das Atom fast mit der vollen ihnen übermittelten Energieportion verlassen, die also bei nahezu zentralem Stoß fast die doppelte Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens übernommen haben. Die Geschwindigkeit der von α-Strahlen ausgelösten δ-Strahlen ist durchweg von der Größenordnung zwischen 0 und 10 Volt, doch haben Unter-

[1]) F. Fermi, ZS. f. Phys. 29, 315. 1924.

suchungen von Bumstead[1]) gezeigt, daß Elektronengeschwindigkeiten bis zu 2000 Volt nachgewiesen werden konnten, ohne daß diesem Wert die Bedeutung einer oberen Grenze zuzuschreiben sei. Durch Bumstead[2]), Wilson[3]) und andere sind rasche δ-Strahlen inzwischen auch mit der Nebelkammer nachgewiesen worden.

Während Bumstead in Wasserstoff von reichlich 70 mm Druck an α-Strahlen von Polonium δ-Bahnen findet, deren maximale Länge etwa 3 mm beträgt, findet Wilson an α-Strahlen von ThEm in Luft von $^2/_3$ Atm. eine Reichweite der schnellsten δ-Strahlen von 0,4 bis 0,5 mm. Wilson berechnet aus der beobachteten Reichweite nach einem von ihm an anderem Orte eingehend untersuchten Reichweitegesetz für β-Strahlen die Anfangsgeschwindigkeit der gestoßenen Elektronen zu $3{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec, also fast dem Grenzwert, der ruhenden Elektronen bei zentralem Stoß durch das α-Teilchen übertragen werden kann. Die beobachteten δ-Strahlengeschwindigkeiten kommen also durchaus in die Größenordnung, die man aus den Erhaltungssätzen der Mechanik zu erwarten hat, größere Geschwindigkeiten, die mit dem einen der Erhaltungssätze in Konflikt kommen würden, sind nicht beobachtet.

4. Rechnet man die Reichweite der δ-Strahlen von Wasserstoff auf Luft von $^2/_3$ Atm. um, so ist sie nicht größer als 0,15 mm. Das Verhältnis der maximalen Reichweiten sollte, den verschiedenen α-Strahlgeschwindigkeiten entsprechend, nach dem Reichweitegesetz nicht mehr als 1,4 betragen. Man ist vielleicht berechtigt, diesen Unterschied der δ-Strahlanfangsgeschwindigkeiten auf einen Unterschied des Bewegungszustandes der gestoßenen Elektronen zurückzuführen. Wilson weist darauf hin, daß die aus der Stoßrichtung stark abweichenden δ-Strahlen aus dem Stoß mit K-Elektronen herrühren können und stützt diese Annahme durch das Auftreten von kleinen, kugelförmigen Wölkchen, die in der Nähe der δ-Strahlbahnen beobachtet werden und die er der Absorption von Sauerstoff- oder Stickstoff-K-Strahlung zuschreibt. Die in allen oben erwähnten Bremstheorien gemachte Annahme, daß das gestoßene Elektron vor dem Stoß in Ruhe ist, ist berechtigt, solange die Eigengeschwindigkeit der Elektronen im Mittel gegen die des stoßenden Teilchens klein ist, und ist beim Stoß von α-Teilchen und sehr raschen Kanalstrahlen mit den äußeren Elektronen der Atome erfüllt. Die erfolgreiche Anwendung der mechanischen Grundgesetze auf die Anregung von Wellenstrahlung durch

[1]) Bumstead, Phil. Mag. **26**, 250, 1913.
[2]) Bumstead, Phys. Rev. **8**, 715, 1916.
[3]) C. T. R. Wilson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 405, 1923.

Kanalstrahlen gibt die Berechtigung, das Bild des mechanischen Stoßes in seinen Konsequenzen weiter zu verfolgen und auf die Eigengeschwindigkeit der Elektronen Rücksicht zu nehmen. (Bereits im Stickstoff- und Sauerstoffatom sind die Geschwindigkeiten der K-Elektronen von der Größe der der α-Strahlen.) Wenn die Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens G, die des ihm entgegenfliegenden gestoßenen vor dem Stoß g ist und seine Masse gegenüber der des stoßenden vernachlässigt werden darf, so ist bei zentralem Stoß die höchstmögliche Geschwindigkeit des gestoßenen nach dem Stoß $2\,G + g$, seine kinetische Energie also um den Betrag

$$\varDelta T = 2\,m\,.\,G\,(G + g) \tag{3}$$

erhöht worden. Die zugeführte kinetische Energie ist also um $2\,.\,m\,.\,G\,.\,g$ größer als für den Fall der Ruhe des gestoßenen Teilchens. Für Zusammenstöße mit Elektronen hoher Eigengeschwindigkeiten wird dieser Überschuß in der Energiebilanz den Ausschlag geben.

Die maximalen Geschwindigkeiten, die ruhenden Elektronen mitgeteilt werden können, sind für verschiedene α-Strahlen folgende:

RaC	$3{,}84\,.\,10^9$ cm/sec,	entspr.	4210 Volt
ThA	$3{,}60\,.\,10^9$ „	„	3700 „
RaEm	$3{,}22\,.\,10^9$ „	„	2950 „
RaF	$3{,}18\,.\,10^9$ „	„	2880 „
Ra	$3{,}02\,.\,10^9$ „	„	2610 „
Ion	$2{,}96\,.\,10^9$ „	„	2500 „

Die kurzwellige Grenze der etwa von RaC angeregten Strahlung dürfte also unter der obigen Voraussetzung 4210 Volt nicht überschreiten.

Nun ist von Chadwick[1]), Chadwick und Russell[2]) und Slater[3]) die durch α-Strahlen erzeugte Röntgenstrahlung sehr eingehend untersucht worden. Die beobachteten Härten machen die Annahme unmöglich, daß die Energieübertragung auf ruhende Elektronen stattgefunden hat. Es werden drei Strahlungstypen gefunden, die der K-, L- und M-Serie der gestoßenen Atome zugeordnet werden können, außerdem findet Slater eine harte γ-Strahlung, die er auf Zusammenstöße der α-Strahlen mit Atomkernen zurückzuführen vermag. Es ist sehr bemerkenswert, daß die aus der Ionisationswirkung beurteilte Intensität der K- und L-Strahlung vollkommen hinter der M-Strahlung zurücktritt. Die Wahrscheinlichkeit

[1]) Chadwick, Phil. Mag. **25**, 193, 1913.

[2]) Chadwick und Russell, ebenda **27**, 112, 1914; Proc. Roy. Soc. **88**, 217, 1913.

[3]) Slater, Phil. Mag. **42**, 914, 1921.

der Erregung eines K- bzw. L-Prozesses ist außerordentlich gering; nur ein ganz kleiner Teil der stoßenden α-Strahlen (quantitative Angaben über das Intensitätsverhältnis können leider nicht gemacht werden) bewirken die Erzeugung eines K- bzw. L-Quants. Ein solches starkes Hervortreten der Intensität weicher Eigenstrahlung ist bei der Anregung durch radioaktive β-Strahlung nicht gefunden worden[1]). Es muß betont werden, daß dieser Unterschied aus den mechanischen Gesetzen vorausgesagt werden kann und damit ein gutes Argument für ihre Gültigkeit darstellt. Die Wahrscheinlichkeit für die Übertragung eines bestimmten nicht zu großen Energiequantums durch ein α-Strahlteilchen wird nämlich im Vergleich zu der der Übertragung des gleichen Energiequantums durch ein β-Strahlteilchen noch ungünstig beurteilt, wenn man sie der zweiten Potenz der Geschwindigkeiten umgekehrt proportional annimmt. Daher muß die M-Anregung durch rasche β-Strahlen vollkommen hinter der durch α-Strahlen zurücktreten.

Von den Messungen, die infolge der außerordentlich geringen Intensität der Strahlung außerordentlich schwierig sind, seien hier die von Chadwick und Russell an den α-Strahlen des Ioniums ausgeführten besprochen. Durch den Versuch kann nicht entschieden werden, ob die Strahlung von den Ionium- oder den isotopen Thoriumatomen ausgesandt wird, in dem die Ioniumatome eingebettet sind. Die beobachteten Massenabsorptionskoeffizienten der drei Strahlengattungen in Aluminium betragen 400, 8,35 und 0,15 cm^{-1}, von der Gesamtintensität der Strahlung entfällt der weitaus größte Teil — sicher mehr als 97 Proz. — auf den weichsten Anteil. Die Wellenlängen von M_α und L_α des Thoriums betragen 4,13 und 0,95 Å.-E., die der K-Grenze 0,113 Å.-E.; die zu diesen Strahlungen gehörenden Massenabsorptionskoeffizienten sind etwa 750, 9,4 und kleiner als 0,18[2]) cm^{-1}. Bei der Unsicherheit der Messungen wird man wohl berechtigt sein, die beobachtete Strahlung als Eigenstrahlung des Thoriums (oder Ioniums) anzusprechen. Die Anregegrenzen M_{33} und L_{23} entsprechen den Wellenlängen 3,72 und 0,76 Å.-E. Da nun die kürzeste Wellenlänge, die beim Stoß von α-Strahlen des Ioniums gegen ruhende Elektronen erregt werden kann, 4,93 Å.-E. beträgt, so ist eine Anregung in allen Fällen nur unter Berücksichtigung der Eigenbewegung der Elektronen zu verstehen. Die Geschwindigkeit, die ein Elektron be-

[1]) Siehe J. A. Gray, Proc. Roy. Soc. 85, 131, 1911.

[2]) Der zu M_δ gehörende Massenabsorptionskoeffizient in Aluminium beträgt nur etwa 350. Naturgemäß werden bei der Messung die härteren Komponenten besonders stark hervortreten.

sitzen müßte, um durch den α-Strahlenstoß aus einem M- bzw. L-Niveau gehoben zu werden, berechnet man aus der Gleichung

$$x = \frac{e\,\Phi}{G} - G, \tag{4}$$

wo Φ die Anregungsspannung bedeutet. Diese Geschwindigkeit muß für das M-Niveau größer als $5 \cdot 10^8$ cm/sec, für das L-Niveau bereits größer als $8{,}2 \cdot 10^9$ cm/sec sein. Unter Berücksichtigung der aus den M- und L-Dubletts berechneten Abschirmungszahlen findet man aus der Bohrschen Theorie für die Geschwindigkeit der Elektronen der Kreisbahnen $5{,}5 \cdot 10^9$ und $9{,}4 \cdot 10^9$ cm/sec. Die zur Anregung erforderlichen Geschwindigkeiten sind also vorhanden; man erkennt aber auch, daß die Zahl der für eine L-Anregung günstigen Stöße hinter den M-Anregungsstößen sehr zurückbleiben muß, denn abgesehen von dem höheren Energiebedarf und der größeren Relativgeschwindigkeit, die nach unserer obigen Bemerkung eine viel engere Begegnung fordert, ist ja der Teil der Bahn, auf der die Geschwindigkeitskomponente in der Stoßrichtung die erforderliche Größe besitzt, bei der L-Bahn kleiner als bei der M-Bahn.

Während die beobachtete L- und M-Anregung mit den Erhaltungssätzen der Mechanik in Einklang steht, scheint die K-Anregung der schweren Elemente von Gold aufwärts einer mechanischen Deutung zu widerstreben. Die relativistische Durchrechnung des Stoßes — bei den hohen Geschwindigkeiten der K-Elektronen (für Th $1{,}97 \cdot 10^{10}$ cm/sec) muß bereits der Massenveränderlichkeit des Elektrons Rechnung getragen werden — gibt in dem hier in Frage kommenden Bereich für die Geschwindigkeitsübermittlung noch kein wesentlich anderes Resultat als die klassische Mechanik. Die Differenz der Energien vor und nach dem Stoß $m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_1}{c}\right)^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_2}{c}\right)^2}} \right)$ gibt für den zentralen Stoß von α-Teilchen des Ioniums gegen K-Elektronen des Th $1{,}65 \cdot 10^{-7}$ Erg, während die zur K-Grenze gehörende Ablösearbeit $1{,}73 \cdot 10^{-7}$ Erg beträgt. Demnach sollte eine Anregung unmöglich sein, während sie in der Tat beobachtet wird. Die hierdurch geschaffene Lage nötigt uns aber durchaus noch nicht, die mechanische Stoßtheorie aufzugeben. Bekanntlich haben wir die Bahnen gewisser Untergruppen der L-, M-...-Schalen als Tauchbahnen aufzufassen. Die Translationsgeschwindigkeit solcher Elektronen muß, soweit sie sich innerhalb der K-Schale befinden, die Geschwindigkeit der K-Elektronen überschreiten. Stoßen α-Strahlen auf die Elektronen solcher

Tauchbahnen in großer Kernnähe, so kann eine erhebliche Energieabgabe stattfinden, und es können die aus der Kernnähe herausfliegenden Elektronen für die beobachtete K-Anregung verantwortlich gemacht werden.

Man wird aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial wohl den Schluß ziehen dürfen, daß die fundamentalen Erhaltungssätze der Mechanik die Anregung von Wellenstrahlung durch den Stoß positiver Teilchen beherrschen. Auf eine eingehende Besprechung dieses Gegenstandes werden wir bei der Veröffentlichung der oben erwähnten Versuche zurückkommen.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität, den 12. Febr. 1926.



Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien. I.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926.)

Es wird hier die Polarisation des seitlich von einer Suspension zerstreuten Lichtes als Funktion der Schichtdicke oder der Konzentration der dispersen Phase betrachtet. Es wird dabei der Fall untersucht, daß das einfallende Licht sich normal zur Beobachtungsrichtung fortpflanzt. Die theoretischen Gesetzmäßigkeiten, die auf Grund einfacher Annahmen festgestellt werden können, finden eine befriedigende experimentelle Bestätigung.

Die Polarisation des von einem trüben Körper zerstreuten Lichtes wurde als Funktion der Eigenschaften der streuenden Elemente und des Ablenkungswinkels mehrmals theoretisch und experimentell untersucht. Dagegen ist die Abhängigkeit zwischen der Polarisation, der Schichtdicke und der Konzentration der streuenden Teilchen quantitativ — unserem Wissen nach — nicht untersucht worden. Dieses Ziel stellt sich daher die vorliegende Arbeit.

Theoretischer Teil. In einer anderen Arbeit[1]) ist gezeigt worden, daß das durch einen lichtzerstreuenden Körper gegangene Licht aus zwei Teilen besteht. Nämlich aus demjenigen, welcher sich ungehindert zwischen den streuenden Elementen fortpflanzte, und demjenigen, welcher in der Primärrichtung zerstreut wurde. Die gesamte Intensität J_d des in der Primärrichtung ausgegangenen Lichtes muß also gleich der Summe der Intensitäten dieser beiden Komponenten sein:

$$J_d = J_d' + J_d''.$$

Oder, wie es in der erwähnten Arbeit gezeigt ist:

$$J_d = e^{-SL} + K\,(1 - e^{-SL})\,e^{-\beta L} \tag{1}$$

und

$$J_d = e^{-S_1 C} + K_1 (1 - e^{-S_1 C}) e^{-\beta_1 C}. \tag{2}$$

Dabei wird die Intensität des einfallenden Lichtes gleich Eins angenommen. L bedeutet die Schichtdicke und C die Konzentration der streuenden Elemente, S, K, β bzw. S_1, K_1, β_1 sind entsprechende Konstanten. Jedes Element eines trüben Mediums wird immer ein Lichtstrom treffen, welcher J_d proportional ist. Dieses Licht wird teilweise in verschiedenen Richtungen von dem Element zerstreut. Dabei ist für uns hier der Mechanismus dieser Streuung ganz gleichgültig. Es sei angenommen, daß die relative Menge des polarisierten Lichtes in den Strahlen, welche

[1]) ZS. f. Phys. 31, 514, 1925.

unter einem bestimmten Winkel θ von der Primärrichtung gestrahlt werden, gleich R_0 ist. Dann kann man leicht die relative Polarisation R bei verschiedenen L und C für Licht feststellen, welches von der Gesamtheit der Elemente zerstreut wird.

Außer dem Lichtstrom, der die Primärrichtung hat, wird jedes Element auch von nebenliegenden Elementen durch diffuses Licht beleuchtet. Machen wir jetzt die Annahme, daß der gesamte in allen möglichen Richtungen ein Element treffende Lichtstrom eine Exponentialfunktion der Schichtdicke L bzw. der Konzentration C ist, so wird, wie aus anderen Arbeiten[1]) folgt, dieser Lichtstrom in erster Annäherung proportional

$$e^{-\beta L} \quad \text{bzw.} \quad e^{-\beta_1 C}$$

sein.

Das diffuse Licht wird vom Element unpolarisiert zerstreut. Dementsprechend wird der einzige Träger der Polarisation dasjenige Licht sein, welches sich vor der Zerstreuung in der Primärrichtung fortpflanzte. Da die Intensität des gestreuten Lichtes bei gegebenem θ proportional der Intensität des einfallenden Lichtes ist, so erhalten wir für die Intensität des polarisierten Teiles J_p des gestreuten Lichtes folgenden Ausdruck:

$$J_p = R_0 m\left[e^{-SL} + K(1 - e^{-SL})\, e^{-\beta L}\right], \tag{3}$$

wo m ein Proportionalitätsfaktor ist. Für die Intensität J_S des gesamten zerstreuten Lichtes bekommt man die Formel

$$J_S = n\, e^{-\beta L}, \tag{4}$$

n ist hier eine entsprechende Konstante. Somit erhält man für die relative Polarisation R des gesamten Lichtes, welches unter dem Winkel θ zerstreut ist, bei gegebenem L:

$$R = \frac{R_0 m\left[e^{-SL} + K(1 - e^{-SL})\, e^{-\beta L}\right]}{n\, e^{-\beta L}},$$

oder

$$R = A\, e^{-\alpha L} + B(1 - e^{-SL}), \tag{5}$$

wo

$$A = R_0 \frac{m}{n}, \qquad \alpha = S - \beta$$

und

$$B = R_0 K \frac{m}{n}$$

sind. Analog erhalten wir:

$$R = A_1\, e^{-\alpha_1 C} + B_1(1 - e^{-S_1 C}), \tag{6}$$

wo A_1, α_1 und B_1 entsprechende Konstanten sind.

---

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 14, 1925 (siehe Fig. 1); **31**, 514, 1925.

Experimenteller Teil. Die Formeln (5) und (6) wurden experimentell geprüft. Zu diesem Zweck wurde die relative Polarisation des von einigen Suspensionen (Emulsionen) zerstreuten Lichtes erforscht. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem planparallelen Glastrog (3,1 . 15,4 cm) (Fig. 1) und wurde von oben durch eine 500 Watt-Nitralampe beleuchtet. Vor einer Seite des Troges befand sich ein innen

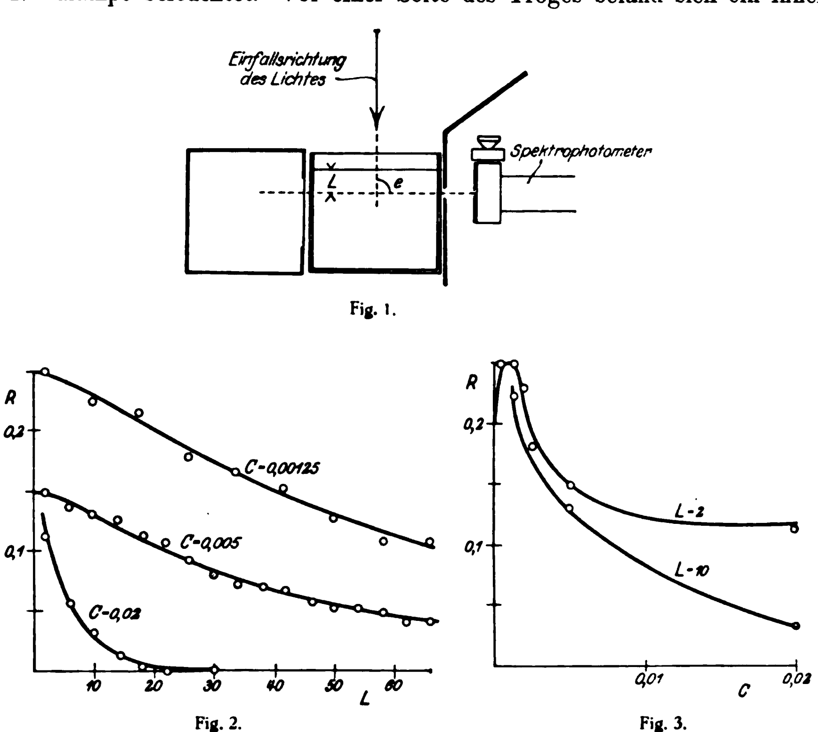


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

schwarz gestrichener Kasten, der eine Öffnung in der dem Troge zugekehrten Wand hatte. Vor der gegenüberliegenden Seite des Troges war eine Blende aufgestellt. Hinter dieser Blende stand ein König-Martenssches Spektrophotometer, welches zur Messung der Polarisation des zerstreuten Lichtes diente. Durch Änderung von Unterlagen konnte der Trog gehoben und gesenkt werden, was eine beliebige Änderung von L bewirkte. Die Unterlagen, möglichst alle in der Umgebung vorhandenen Gegenstände und die Wände des Zimmers, in welchem die Apparatur sich befand, waren zur Vermeidung von schädlichem Streulicht schwarz gestrichen. Die Apparatur war so eingerichtet, daß θ immer gleich 90° war. In dieser Richtung konnte man, wie bekannt, die maxi-

male Polarisation erwarten. Außerdem gingen dabei die gestreuten Strahlen immer senkrecht durch die Wand des Troges, also konnte hier keine Änderung der Polarisation durch mögliche Reflexion eintreten.

Die Untersuchungen wurden für die Wellenlänge von 550 mμ ausgeführt. Doch kann diese Zahl nicht besonders genau sein, da die Spalte des Spektrophotometers zur Erzielung möglichst großer Lichtstärke weit

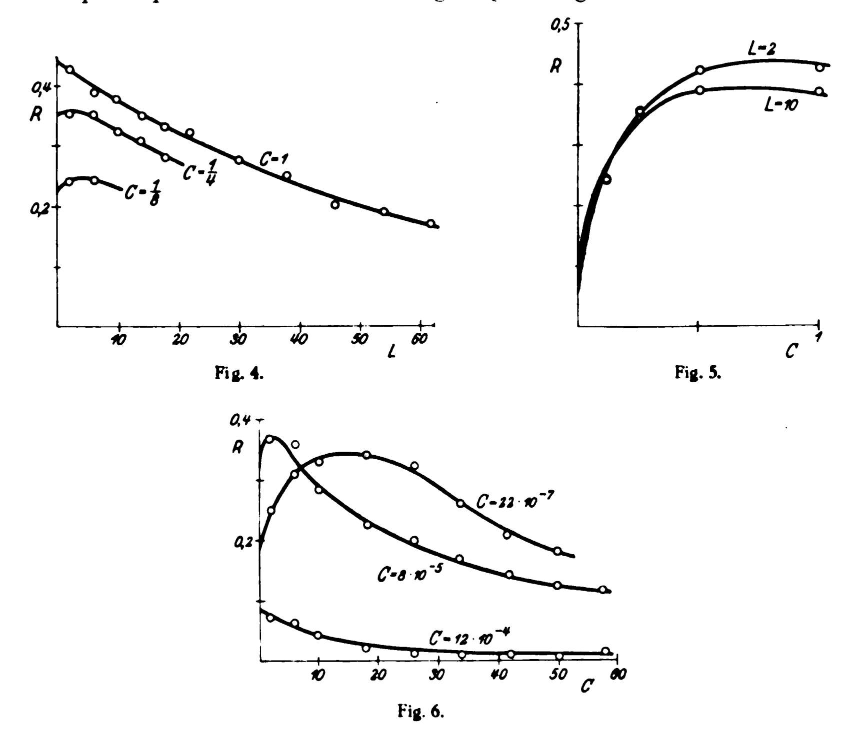


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 6.

geöffnet waren. Folgende Tabellen und Figuren geben eine Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Werte von R. Der Beobachtungsfehler schwankt zwischen 2 Proz. für die größten Werte von R bis 10 Proz. für die kleinsten. L ist in Millimetern gemessen. In allen Tabellen, außer den Tabellen 5 und 7, ist C in willkürlichen Einheiten gegeben.

Wie die aufgeführten Zahlen zeigen, werden in den betrachteten Fällen die Formeln (5) und (6) gut bestätigt. Doch kann man auch solche Suspensionen finden, bei denen diese Formeln nicht mehr angewendet werden dürfen. Es kann nämlich vorkommen, daß der gesamte ein Element treffende Lichtstrom nicht

$$e^{-\beta L} \text{ bzw. } e^{-\beta_1 C},$$

Tabelle 1. Milch, mit

$L =$	2	6	10	14	18	22	26	30	34	38
R beob.	0,114	0,057	0,032	0,012	0,003	0,000	—	0,000	—	—
R ber..	0,120	0,057	0,028	0,014	0,006	0,003	—	0,001	—	—
Diff.. .	−0,006	0,000	+0,004	−0,002	−0,003	−0,003	—	−0,001	—	—
R beob.	0,151	0,138	0,131	0,127	0,113	0,107	0,092	0,080	0,072	0,070
R ber..	0,150	0,142	0,131	0,121	0,109	0,101	0,091	0,084	0,076	0,070
Diff.. .	+0,001	−0,004	0,000	+0,006	+0,004	+0,006	+0,001	−0,004	−0,004	0,000
R beob.	0,250	—	0,224	—	0,216	—	0,177	—	0,166	—
R ber..	0,248	—	0,229	—	0,209	—	0,184	—	0,166	—
Diff.. .	+0,002	—	−0,005	—	+0,007	—	−0,007	—	0,000	—

Tabelle 2. Milch, mit Wasser verdünnt (Fig. 3).

$C =$	0,0003	0,00125	0,0018	0,0025	0,005	0,02	L	A_1	α_1	B_1	S_1
R beob.	0,250	0,250	0,230	0,182	0,151	0,114					
R ber.	0,249	0,243	0,220	0,196	0,150	0,119	2	0,200	370	0,119	3000
Diff.. .	+0,001	+0,007	+0,010	−0,014	+0,001	−0,005					
R beob.	—	0,224	—	—	0,131	0,032					
R ber.	—	0,224	—	—	0,128	0,032	10	0,248	175	0,025	4000
Diff.. .	—	0,000	—	—	+0,003	0,000					

Tabelle 3. Seifenlösung

$L =$	2	6	10	14	18	22	30
R beob. . .	0,427	0,388	0,378	0,350	0,333	0,322	0,275
R ber. . . .	0,425	0,396	0,374	0,352	0,332	0,309	0,274
Differenz . .	+ 0,002	− 0,008	+ 0,004	− 0,002	+ 0,001	+ 0,013	− 0,001
R beob. . .	0,353	0,354	0,323	0,308	0,276	—	—
R ber. . . .	0,357	0,345	0,324	0,305	0,284	—	—
Differenz . .	− 0,004	+ 0,009	− 0,001	+ 0,003	− 0,008	—	—
R beob. . .	0,240	0,243	—	—	—	—	—
R ber. . . .	0,240	0,242	—	—	—	—	—
Differenz . .	0,000	+ 0,001	—	—	—	—	—

Tabelle 5. Suspension von Aluminium-

$L =$	2	6	10	18	26	34
R beob. . .	0,073	0,063	0,040	0,020	0,013	0,013
R ber. . . .	0,074	0,056	0,041	0,025	0,017	0,014
Differenz . .	− 0,001	+ 0,007	− 0,001	− 0,005	− 0,004	− 0,001
R beob. . .	0,367	(0,360)	0,283	0,226	0,200	0,170
R ber. . . .	0,367	0,330	0,295	0,232	0,195	0,165
Differenz . .	0,000	(+ 0,030)	− 0,008	− 0,006	+ 0,005	+ 0,005

[1]) g/cm³.

Wasser verdünnt (Fig. 2).

42	46	50	54	58	62	66	C	A	α	B	S
—	—	—	—	—	—	—					
—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,175	0,183	—	—
—	—	—	—	—	—	—					
0,067	0,058	0,053	0,052	0,050	0,041	0,041					
0,065	0,060	0,056	0,052	0,049	0,045	0,042	0,005	0,150	0,028	0,019	0,400
+0,002	+0,002	−0,003	0,000	+0,001	−0,004	−0,001					
0,153	—	0,128	—	0,109	—	0,109					
0,148	—	0,131	—	0,117	—	0,106	0,00125	0,250	0,0175	0,028	0,120
−0,005	—	−0,003	—	0,008	—	+0,003					

Tabelle 4. Seifenlösung (in Wasser) (Fig. 5).

$C =$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	L	A_1	α_1	B_1	S_1
R beob.	0,240	0,353	0,423	0,427					
R ber.	0,255	0,350	0,418	0,430	2	0,060	0,70	0,40	5,6
Diff.. .	− 0,015	+0,003	+0,005	−0,003					
R beob.	0,243	0,354	0,390	0,388					
R ber.	0,260	0,341	0,387	0,385	10	0,060	0,70	0,355	6,9
Diff.. .	− 0,017	+0,013	+0,003	+0,003					

(in Wasser) (Fig. 4).

38	46	54	62	C	A	α	B	S
0,251	0,200	0,190	0,169					
0,241	0,214	0,189	0,164	1	0,438	0,0156	—	—
+ 0,010	− 0,014	+ 0,001	+ 0,005					
—	—	—	—					
—	—	—	—	$\frac{1}{4}$	0,350	0,020	0,040	0,040
—	—	—	—					
—	—	—	—					
—	—	—	—	$\frac{1}{8}$	0,225	0,020	0,050	0,040
—	—	—	—					

Hydroxyd, $Al(OH_2)_3$, in Wasser (Fig. 6).

42	50	58	C [1])	A	α	B	S
0,013	0,007	0,016					
0,011	0,011	0,011	$12 \cdot 10^{-4}$	0,083	0,1	0,011	0,4
+ 0,002	− 0,004	+ 0,005					
0,140	0,123	0,117					
0,142	0,125	0,113	$8 \cdot 10^{-5}$	0,320	0,039	0,080	1,2
− 0,002	− 0,002	+ 0,004					

sondern

$$e^{-(\beta-\gamma)L} \quad \text{bzw.} \quad e^{-(\beta_1-\gamma_1)C}$$

proportional ist. Hier bedeutet γ bzw. γ_1 eine Konstante. In diesem Falle erhält man statt der Formeln (5) und (6) folgende:

$$R = Ae^{-\varphi L} + B(1 - e^{-SL})e^{-\gamma L}, \qquad (7)$$

und

$$R = A_1 e^{-\varphi_1 C} + B_1(1 - e^{-S_1 C})e^{-\gamma_1 C}. \qquad (8)$$

Hier ist

$$\varphi = S - \beta + \gamma$$

und

$$\varphi_1 = S_1 - \beta_1 + \gamma_1.$$

Die Tabellen 7, 8, 9 und 10 geben eine Zusammenstellung der nach diesen Formeln berechneten Werte von R mit den Beobachtungsergebnissen.

Tabelle 6. Suspension von CdS in Wasser.

$C =$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	L	A_1	α_1	B_1	S_1
R beob. .	0,106	0,105	0,101	0,077	0,051	0,032	0,013	10	0,106	4,15	0,014	72
R ber. . .	0,107	0,105	0,096	0,077	0,051	0,028	0,016					
Differenz .	−0,001	0,000	+0,005	0,000	0,000	+0,004	−0,003					

Hier haben wir auch im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Es ist interessant zu bemerken, daß die Schwefelsuspensionen das Licht in einer Ebene polarisieren, die senkrecht zur Polarisationsebene aller anderen hier erwähnten Stoffe ist. Doch würde uns die eingehendere Besprechung dieser Tatsache hier zu weit von unserem Hauptthema ablenken.

In allen angeführten Fällen ist die Lichtzerstreuung bedeutend, was auch die betrachteten Erscheinungen bedingt. Ist aber die Lichtzerstreuung klein, so kann man auf diffuse Beleuchtung der streuenden Elemente verzichten. Dann muß die Polarisation des zerstreuten Lichtes von L oder C unabhängig sein. Das zeigt die folgende Tabelle 11, welche den Fall einer stark absorbierenden MnO_2-Suspension darstellt.

Zusammenfassung. Die Ergebnisse dieser Arbeit kann man in folgender Weise zusammenstellen:

1. In trüben Medien von größerer Konzentration und Zerstreuungsfähigkeit ist der Polarisationszustand des zerstreuten Lichtes nicht nur eine Funktion der Eigenschaften der streuenden Elemente und des Ablenkungswinkels, sondern ist auch von der Schichtdicke und Konzentration abhängig.

Tabelle 7. Suspension von Al $(OH_2)_3$ in Wasser (Fig. 6).

$L =$	2	6	10	18	26	34	42	50	C[1]	A	φ	B	S	γ
R beobachtet	0,250	0,306	0,330	0,340	0,323	0,260	0,207	0,183	$22 \cdot 10^{-7}$	0,190	0,035	0,620	0,0605	0,027
R berechnet	0,241	0,306	0,338	0,342	0,313	0,261	0,218	0,182						
Differenz	+ 0,009	0,000	− 0,008	− 0,002	+ 0,010	− 0,001	− 0,011	+ 0,001						

[1]) g/cm³.

Tabelle 8. Gipssuspension in Wasser.

$C =$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	L	A_1	φ_1	B_1	S_1	γ_1
R beobachtet	0,270	0,295	0,315	0,282	0,190	10	0,230	0,173	0,260	4,7	0,53
R berechnet	0,275	0,296	0,311	0,278	0,193						
Differenz	− 0,005	− 0,001	+ 0,004	+ 0,004	− 0,003						

Tabelle 9. Schwefelsuspension in Wasser (durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hyposulfit erhalten).

$C =$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	L	A_1	φ_1	B_1	S_1	γ_1
R beobachtet	0,045	0,065	0,067	0,067	0,040	0,008	0,000	0,000	10	0,030	11,2	0,145	18,4	11,7
R berechnet	0,047	0,057	0,068	0,066	0,041	0,015	0,000	0,000						
Differenz	− 0,002	+ 0,008	− 0,001	+ 0,001	− 0,001	− 0,007	0,000	0,000						

Tabelle 10. Schwefelsuspension in Wasser (anderes Präparat wie in Tabelle 9).

$L =$	2	6	10	18	26	34	42	50	A	φ	B	S	γ
R beobachtet	0,077	0,120	0,120	0,127	0,130	0,127	0,080	0,080	0,050	0,012	0,250	0,055	0,028
R berechnet	0,074	0,101	0,126	0,133	0,126	0,109	0,093	0,077					
Differenz	+ 0,003	+ 0,019	− 0,006	− 0,006	+ 0,004	+ 0,018	− 0,013	+ 0,003					

Tabelle 11.

$C =$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{16}$
R beobachtet	0,25	0,28	0,28	0,26
R berechnet	0,27	0,27	0,27	0,27
Differenz	— 0,02	+ 0,01	+ 0,01	— 0,01

2. Diese letztere Abhängigkeit läßt sich unter einigen einfachen Annahmen theoretisch begründen.

3. Die dabei erhaltenen Formeln lassen sich experimentell bestätigen.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Prof. N. Uspenski, dem Direktor des Physikalischen Instituts, in welchem diese Arbeit ausgeführt ist, meinen besten Dank aus.

Außerdem fühle ich mich veranlaßt, Herrn A. Balandin für die wertvollen Ratschläge bei der Wahl und Herstellung der Suspensionen herzlichst zu danken.

Moskau, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, Februar 1926.

Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur.

Von **A. Predwoditelew** in Moskau.

(Eingegangen am 22. Februar 1926.)

Es wird gezeigt, daß die empirischen Formeln von Saslawsky und K. N. Schaposchnikow, welche die Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsdichten wiedergeben, einfach aus der van der Waalsschen Gleichung folgen.

Mit der Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Dichte haben sich manche Physiker und Physikochemiker beschäftigt.

Das Streben, diese oder jene Abhängigkeit, wenn auch nur empirischen Charakters, aufzufinden, wurde durch den leicht zu verstehenden Wunsch der Forscher, in die Tiefe des Molekularaufbaues der Materie einzudringen, diktiert.

In der vorliegenden Bemerkung beabsichtige ich, die Aufmerksamkeit auf die empirisch aufgestellte Abhängigkeit der Dichte eines flüssigen Stoffes von der Temperatur, welche von Saslawsky[1]) 1924 vorgeschlagen wurde, und auf die auf den ersten Blick unerwartete Abhängigkeit, welche von K. N. Schaposchnikow[2]) 1905 entwickelt ist, zu richten. Lezterer hat 1924[3]) die Ansichten von d'Heene und Traube über den kritischen Zustand durch Anwendung seiner Formel zu stützen versucht.

Die genannten Forscher glauben, daß sich die beiden Phasen, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften im kritischen Zustand wenig voneinander unterscheiden, in beliebigen Verhältnissen mischen können. Dieser Gedanke wird auch von Nernst teilweise vertreten.

Jedoch erweist sich die glänzende experimentelle Bestätigung der Formeln von Saslawsky und Schaposchnikow nur als eine neue Stütze der van der Waalsschen Gleichung, denn diese Formeln folgen aus ihnen und sind durch den Rahmen einer bestimmten Annäherung begrenzt. Deswegen muß man die Formeln mit einer gewissen Vorsicht anwenden, besonders bei Temperaturen, die nahe dem kritischen Zustand liegen.

---

[1]) ZS. f. phys. Chem. **109**, 111, 1924.
[2]) Ebenda **51**, 542, 1905.
[3]) ZS. Russ. Phys. Ges. **66**, 581, 1924.

§ 1. Die Hauptzustandsgleichungen eines Stoffes sind nach van der Waals die folgenden:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T, \tag{1}$$

$$a = 3\,v_k^2\,p_k = \frac{27}{64}\cdot\frac{R^2\,T_k^2}{p_k}\left(\frac{27}{64} = 0{,}4219\right), \tag{2}$$

$$b = \frac{1}{3}\,v_k = \frac{1}{8}\,\frac{R\,T_k}{p_k}. \tag{3}$$

Es bedeutet hier T die absolute Temperatur, T_k die kritische absolute Temperatur, v das spezifische Volumen, v_k das kritische spezifische Volumen und p_k den kritischen Druck.

Die Gleichung (1) kann man folgendermaßen umformen:

$$p - \frac{p\,b}{v} + \frac{a}{v^2} - \frac{b\,a}{v^3} = \frac{R\,T}{v},$$

oder wenn wir $\frac{1}{v} = \delta_t$ setzen und dabei die Größen a und b als streng konstant (was allerdings nicht ganz zutrifft) betrachten, so erhalten wir:

$$\delta_t^3 - \frac{1}{b}\,\delta_t^2 + \left(\frac{R\,T}{a\,b} + \frac{p}{a}\right)\delta_t - \frac{p}{a\,b} = 0. \tag{4}$$

Der Gleichung (4) kann man mittels der Umformung

$$\delta_t = y + \frac{1}{3\,b}$$

die folgende Gestalt geben:

$$y^3 - y\left[\frac{1}{3\,b^2} - \left(\frac{R\,T}{a\,b} + \frac{p}{a}\right)\right] - \left[\frac{2}{27\,b^3} - \left(\frac{R\,T}{a\,b} + \frac{p}{a}\right)\frac{1}{3\,b} + \frac{p}{a\,b}\right] = 0,$$

oder wenn wir

$$\frac{1}{3\,b^2} - \left(\frac{R\,T}{a\,b} + \frac{p}{a}\right) = q$$

und

$$\left[\frac{2}{27\,b^3} - \left(\frac{R\,T}{a\,b} + \frac{p}{a}\right)\frac{1}{3\,b} + \frac{p}{a\,b}\right] = r$$

setzen, erhalten wir

$$y^3 - q\,y - r = 0. \tag{5}$$

Im Sinne der van der Waalsschen Gleichung müssen in den Teilen der Isotherme, die von dem kritischen Zustand weit entfernt liegen, zwei Wurzeln der Gleichung (5) imaginär sein. Dies ist nur dann möglich, wenn q positiv ist und die Relation

$$\frac{r^2}{4} - \frac{q^3}{27} > 0 \tag{6}$$

gilt.

Nach den Kardanschen Formeln muß die reelle Wurzel der Gleichung (5) die folgende Gestalt haben:

$$y = \sqrt[3]{\frac{r}{2} + \sqrt{\frac{r^2}{4} - \frac{q^3}{27}}} + \sqrt[3]{\frac{r}{2} - \sqrt{\frac{r^2}{4} - \frac{q^3}{27}}}. \qquad (7)$$

Auf Grund der Ungleichung (6) können wir die folgende Umformung vornehmen: wir setzen

$$\frac{4}{27} \cdot \frac{q^3}{r^2} = \sin^2 \beta.$$

Dann bekommt die Gleichung (7) die folgende Gestalt:

$$y = \sqrt[3]{\frac{r}{2}} \sqrt[3]{1 + \cos \beta} + \sqrt[3]{\frac{r}{2}} \sqrt[3]{1 - \cos \beta},$$

oder

$$y = \sqrt{\frac{q}{3}} \left\{ \sqrt[3]{\frac{1 + \cos \beta}{\sin \beta}} + \sqrt[3]{\frac{1 - \cos \beta}{\sin \beta}} \right\}.$$

Eine einfache trigonometrische Umformung liefert für y die folgende Beziehung:

$$y = \sqrt{\frac{q}{3}} \left\{ \sqrt[3]{\frac{1}{\operatorname{tg} \frac{\beta}{2}}} + \sqrt[3]{\operatorname{tg} \frac{\beta}{2}} \right\},$$

oder wenn wir

$$\sqrt[3]{\operatorname{tg} \frac{\beta}{2}} = \operatorname{tg} \alpha$$

setzen, bekommen wir

$$y = \sqrt{\frac{q}{3}} \cdot \frac{2}{\sin 2\alpha}. \qquad (8)$$

Auf Grund der erhaltenen Relation und unter der Voraussetzung, daß

$$\delta_t = y + \frac{1}{3b}$$

ist, haben wir:

$$\delta_t = \frac{1}{3b} + \frac{2}{3b} \cdot \frac{1}{\sin 2\alpha} \sqrt{1 - \frac{3Rb}{a}(1 + \delta)\, T}.$$

Hier ist $\delta = \frac{Pb}{RT}$; mit Hilfe der Gleichungen (2) und (3), welche am Anfang dieses Paragraphen angeführt wurden, bekommt die erhaltene Gleichung die folgende Gestalt:

$$\delta_t = \delta_k \left(1 + \frac{2}{\sin 2\alpha} \sqrt{1 - \frac{8}{9\, T_k}(1 + \delta)\, T} \right),$$

oder

$$\delta_t = \delta_k\left(1 + \frac{2}{\sin 2\alpha}\sqrt{\frac{\frac{9}{8}\frac{T_k}{(1+\delta)} - T}{\frac{9}{8}\frac{T_k}{1+\delta}}}\right),$$

und wir erhalten endlich, wenn wir $\frac{9}{8(1+\delta)}$ mit μ bezeichnen,

$$\delta_t = \delta_k\left(1 + \frac{2}{\sin 2\alpha}\sqrt{\frac{\mu T_k - T}{\mu T_k}}\right). \qquad (9)$$

Die Gestalt der Gleichung (9) wird auch für den Fall ungeändert bleiben, wenn man den Teil der Isotherme nimmt, welcher drei reelle Wurzeln hat. In diesem Falle wird nur der Koeffizient neben der Wurzel gleich $2\sin\gamma$ sein, d. h. er wird im Mittel kleiner als 2 sein. Eine solche Möglichkeit wird dadurch bedingt, daß der Wert von q in Gleichung (5) immer positiv ist. r kann dabei positiv oder negativ sein, und nur der Bedingung

$$4q^3 > 27r^2$$

genügen.

Die Koeffizienten $\frac{2}{\sin 2\alpha}$ und μ in Gleichung (9) sind langsam mit der Temperatur veränderliche Funktionen, und nach den Rechnungen von Saslawsky sind sie in einem bestimmten Temperaturintervall konstant und gleich

$$\frac{2}{\sin 2\alpha} = 2{,}73$$

und

$$\mu = 1{,}05.$$

Die Universalität dieser Konstanten ist eine scheinbare; sie wird durch eine passende Wahl des Temperaturintervalls bestimmt; man kann immer aus der van der Waalsschen Gleichung ein solches Intervall herausgreifen, für welches die Näherung bei der Lösung der Gleichung dritter Ordnung für alle Flüssigkeiten dieselbe wird.

In solcher Weise zeigt unsere Rechnung, daß die Flüssigkeiten, für welche die Formel von Saslawsky, wenn auch nur in einem gewissen Temperaturintervall, anwendbar ist, auch den Beschränkungen, welche bei der Lösung dieser Aufgabe festgesetzt wurden, genügen.

Das Streben Saslawskys, Gesetzmäßigkeiten in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten auf Grund seiner Formel aufzusuchen, wird wohl kaum zu einer glücklichen Lösung der Aufgabe führen.

Unsere Betrachtungen sind auch auf den Volumenausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten anwendbar.

§ 2. Wenn wir die Dichten zweier Flüssigkeiten bei solchen Temperaturen, für welche die $T_k - T$ gleich sind, betrachten, so werden wir auf Grund der Gleichung (9) folgendes schreiben können:

$$\frac{\delta_t - \delta_k}{\delta_k} : \frac{\delta_t' - \delta_k'}{\delta_k'} = \sqrt{\frac{(T_k \cdot \mu - T)\, T_k' \mu'}{\mu\, T_k (T_k' \mu' - T')}} \cdot \frac{\sin 2\alpha'}{\sin 2\alpha}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung stellt eine langsam mit der Temperatur veränderliche Funktion dar, so daß man sie in einem gewissen Temperaturintervall als eine konstante Größe betrachten kann; wenn wir sie mit φ bezeichnen, erhalten wir:

$$\frac{\delta_t - \delta_k}{\delta_t' - \delta_k'} = \frac{\delta_k}{\delta_k'}\varphi,$$

woraus

$$\delta_t = \frac{\delta_k}{\delta_k'}\varphi \cdot \delta_t' + \delta_k (1 - \varphi) \tag{10}$$

folgt.

Die Formel (10) stimmt der Form nach mit der Formel von K. N. Schaposchnikow genau überein. Wenn wir die Größen $\frac{\delta_k}{\delta_k'}\varphi$ und $\delta_k (1 - \varphi)$ entsprechend mit n und b (die Konstanten von Schaposchnikow) bezeichnen, so erhalten wir:

$$\delta_k = n\, \delta_k' + b. \tag{11}$$

Die Größen n und b sind derartige Funktionen der Temperatur, daß bei der kritischen Temperatur die Ausdrücke (10) und (11) identisch werden.

Die Berechnung der kritischen Dichte einer gegebenen Flüssigkeit nach dieser Formel mittels der bekannten Dichte einer anderen muß natürlich beträchtliche Abweichungen liefern. Diese Abweichungen sind dadurch bedingt, daß die variable Größe φ in einem gewissen Temperaturintervall als konstant angenommen wird. In der unten mitgeteilten

	δ_k ber.	δ_k beob.		δ_k'	n	b
Isopentan . .	0,2341	0,2343	n-Pentan . .	0,2323	1,007	0,0003
n-Heptan . .	0,2383	0,2341	n-Pentan . .	0,2323	0,9636	0,0155
Diisopropyl .	0,2402	0,2411	n-Heptan . .	0,2341	1,013	0,0031
Diisobutyl . .	0,2719	0,2735	Diisopropyl .	0,2411	1,085	0,01013
Neon	0,1890	0,4835	n-Pentan . .	0,2323	0,2071	0,1401

Tabelle ist ein Vergleich der experimentellen Werte der kritischen Dichte mit den nach der Formel (11) berechneten angestellt. Aus der Tabelle ist auch ersichtlich, in welchen Fällen und in welchem Maße die veränderliche Größe φ als konstant angenommen werden kann.

Die erhaltenen Resultate erwecken das Bedenken, ob die Schlüsse von K. N. Schaposchnikow, welche er in seiner Arbeit „Zur Existenz der kritischen Dichte“ [1]) über den kritischen Zustand gezogen hat, richtig sind.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, 17. Februar 1926.

---

[1]) ZS. Russ. Phys. Ges. **66**, 581, 1924.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Kathodenzerstäubung.

I. Die elektrochemische Zerstäubung.

Von A. Güntherschulze.

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1926.)

Es wird die Kathodenzerstäubung von 24 Elementen in Wasserstoff zunächst qualitativ untersucht. Dabei zeigen sich bei C, Se, Te, As, Sb, Bi besondere Erscheinungen, als deren Ursache eine elektrochemische Kathodenzerstäubung erkannt wird. Ein systematischer Vergleich dieser Sondererscheinungen mit den normalen ergibt folgendes: 1. Normal: Das zerstäubte Metall schlägt sich bei Drucken von der Größenordnung 1 mm an den Gefäßwänden dicht über der Kathode nieder. Elektrochemisch: Die Gefäßwand dicht über der Kathode bleibt vom Niederschlag völlig frei. Dieser verteilt sich über die entfernteren Teile der Gefäßwand bis in die Nähe der Anode. 2. Normal: Wird die Anode der Kathode genähert, so nimmt die zerstäubte Menge stark zu und ist bei dem geringsten möglichen Elektrodenabstand am größten. Elektrochemisch: Die zerstäubte Menge ist vom Elektrodenabstand praktisch unabhängig. 3. Normal: Die Abhängigkeit der zerstäubten Menge vom Kathodenfall wird durch eine Gerade dargestellt, die beispielsweise bei Cu die Abszissenachse bei 300 V, dem normalen Kathodenfall des Cu, schneidet. Elektrochemisch: Beim normalen Kathodenfall ist noch eine beträchtliche Zerstäubung vorhanden. Sie ist bei As sehr groß, bei Sb mittelgroß, bei Bi am geringsten. 4. Normal: Die Zerstäubung findet nur an der Kathode statt. Elektrochemisch: Die Elemente zerstäuben, auch wenn sie ohne Verbindung mit den Elektroden in die Entladungsbahn gelegt werden oder wenn sie als Anoden verwendet werden; ein Zeichen, daß das Vorhandensein von Wasserstoffionen für die Zerstäubung genügt. 5. Bei steigendem Kathodenfall tritt zu der elektrochemischen Zerstäubung die normale hinzu. Bei hohem Kathodenfall überwiegt die letztere.

Die Kathodenzerstäubung läßt sich ohne Schwierigkeiten an 25 bis 30 Elementen und in etwa 8 verschiedenen Gasen messen, so daß sich 200 bis 240 Kombinationen ergeben, von denen bisher nur ein ganz geringer Teil durchgemessen worden ist. Die Parameter der Erscheinung sind 1. Kathodenmaterial M, 2. Gas G, 3. Kathodenfall V_k, 4. Stromstärke i, 5. Stromdichte j, 6. Einschaltdauer t, 7. Gasdruck p, 8. Dicke des Fallraumes d, 9. Art der Auffangung der Zerstäubungsprodukte A.

Die gemessene zerstäubte Gewichtsmenge wird im folgenden q, die auf die Amperestunde umgerechnete Gewichtsmenge Q, beide in Milligramm gerechnet, genannt.

I. Die bisherigen Messungen.

Die bis 1912 ausgeführten Messungen sind von Kohlschütter[1]) sorgfältig und ausführlich zusammengestellt worden, so daß ich mich hier kurz fassen kann. Zunächst gibt die folgende Tabelle 1 eine Übersicht über sämtliche bisherigen quantitativen Messungen. Sie zeigt, daß alle Forscher nur eine sehr geringe Zahl der möglichen Kombinationen untersucht haben, daß die Zerstäubung einer großen Anzahl häufiger Metalle überhaupt noch nicht gemessen worden ist und daß der Zusammenhang zwischen den wichtigsten Größen der Glimmentladung, dem Fallraum,

Tabelle 1.

Autoren	*M*	*G*	Maximales V_k Volt	*i* mA	Sonstige Parameter
Holborn und Austin	Cu, Ag, Au, Al, Bi, Sb, Fe, Ni, Pt, Pd, Rh	Luft (H_2)	2600	0,6	—
Kohlschütter und seine Schüler	Cu, Ag, Au, Ni, Pt, Pd	N_2, Ar	2000	0,7	*i* und Gefäßform variiert
"	Cu, Ag, Au, Al, Fe, Pt	H_2, He, N_2, O_2, Ar	—	Induktor	—
Research Staff of the General Electric Co.	W	H_2, He, N_2, Ne, Hg, Ar	700	0,0002 bis 0,002	*p*

dem Glimmlicht, dem Faradayschen Dunkelraum usw. überhaupt noch nicht untersucht worden ist.

1. Kathodenmaterial und Spannung. A. Holborn und Austin[2]). Bei 0,6 mA und 30 Minuten Einschaltdauer ist in Luft die zerstäubte Menge

$$q = 0{,}001\,63\,\frac{A}{n}\,(V - 495)\,\text{mg}\,.\,10^{-2} \text{ bei Ag}^{3)}, \text{Pt, Ir, Cu, Ni} \qquad (1)$$

$$q = 0{,}001\,87\,\frac{A}{n}\,(V - 495)\,\text{mg}\,.\,10^{-2} \text{ bei Ag}^{3)}, \text{Bi, Pd, Sb, Rh.} \qquad (2)$$

Dabei ist A das Atomgewicht des Kathodenmaterials, n seine chemische Wertigkeit, V der Kathodenfall.

Aus der Formel folgt, daß die Zerstäubung bei 495 Volt beginnt. Doch geben Holborn und Austin ausdrücklich an, daß auch schon bei

[1]) V. Kohlschütter, Jahrb. d. Radioakt. 9, 355, 1912.

[2]) L. Holborn und L. Austin, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 4, 101, 1904.

[3]) Ag folgt bald der einen, bald der anderen Formel.



niedrigerer Spannung eine geringe, quantitativ nicht meßbare Zerstäubung vorhanden ist.

Al und Fe passen nicht in die Formeln. Sie zeigen eine ganz geringe Zerstäubung.

B. Kohlschütter[1]). In Ar und N_2 gilt ebenfalls die Gleichung

$$q = C \frac{A}{n} (V - S), \tag{3}$$

wobei Kohlschütter die Spannung, bei der die Zerstäubung merklich zu werden beginnt, den „Schwellenwert" S der Zerstäubung nennt.

Die folgende Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die n-Werte, die angenommen werden müssen, wenn die Formeln einigermaßen stimmen sollen.

Tabelle 2.

Metall	Holborn und Austin	Kohlschütter		Normale chemische Wertigkeit
	Luft	N_2	Ar	
Cu	2	2	1	2
Ag	2	1	1	1
Au	1	2	1	1 ; 3
Sb	3	—	—	3
Bi	2	—	—	3
Ni	3	4	2	2
Pt	2	3	2	2 ; 4
Pd	2	2	1	2 ; 4
Ir	4	—	—	2 ; 3 ; 4
Rb	3	—	—	3

Die Zahlen der Tabelle 2 erwecken lebhafte Bedenken gegen das Verfahren der Darstellung.

Ferner gibt Kohlschütter an, daß es nicht nur einen unteren Schwellenwert S der Zerstäubung, sondern auch einen oberen Grenzwert gibt, dem die Zerstäubung bei steigender Spannung zustrebt. Es ist aber nicht zu ersehen, welche Versuchsergebnisse ihn zu dieser Feststellung veranlaßt haben.

C. Research Staff der G. E. C.[2]). Es wird die Zerstäubung eines W-Drahtes, der das Gitter einer Elektronenröhre bildet, aus seiner Widerstandszunahme bestimmt. Die Methode erlaubt bereits ganz außerordentlich geringe Gewichtsabnahmen quantitativ zu ermitteln. Es zeigt sich, daß q regelmäßig mit der Energie der positiven Ionen zunimmt und

[1]) l. c.

[2]) Research Staff of the General Electric Company, London. Phil. Mag. **45**, 98, 1923.

bereits merklich ist, wenn die Energie nicht viel größer ist als die zum Ionisieren des Gases erforderliche Energie, also weit unterhalb des normalen Kathodenfalls. In dessen Nähe ist keine unstetige Änderung der Zerstäubungsmenge zu bemerken. Oberhalb des normalen Kathodenfalls wird ebenfalls die Formel (3) bestätigt.

2. Gasart. A. Holborn und Austin sowie Kohlschütter geben übereinstimmend an, daß sich in H_2 keine sicheren Werte gewinnen lassen. Kohlschütter schiebt diese Erscheinung darauf, daß der obere Grenzwert in H_2 sehr niedrig liegt und zu starker Streuung der Werte führt.

B. Kohlschütter gibt an, daß q mit dem Atomgewicht der Gase zunimmt.

Die G. E. C.-Forscher geben die ganz ähnliche Reihe H_2, He, N_2, Ne, Hg, Ar.

3. Stromstärke und Zeit. q proportional $i.t$.

4. Druck und Temperatur. Ohne Einfluß.

5. Theorien. A. Verdampfungstheorie. Aufgestellt von Hittorf[1]): Die Metalle verdampfen bei dem geringen Gasdruck schon unter der Glühtemperatur infolge lokaler Überhitzung. Modernisiert von Stark[2]): Die Kationen übertragen durch Stoß so große Energien auf die getroffenen Atome, daß diese aus dem Gitter herausfliegen.

Angenommen und weiter ausgebaut von Kohlschütter[3]): Die frei gewordenen Atome bilden ein Pseudogas. Sobald sie miteinander zusammenstoßen, bleiben sie aneinander hängen und bilden Metallstaub, der aus Teilchen kolloidaler Größe besteht. Ein Teil des Staubes fällt auf die Kathode zurück, ein Teil wird fortgeführt. Kohlschütter versucht mit diesen Grundannahmen die ganze Erscheinung der Zerstäubung zu erklären.

Zu einer quantitativen Theorie erhoben von Holst[4]): Um ein Atom aus der Metalloberfläche freizumachen, ist eine kinetische Energie $\varepsilon = \frac{\lambda}{N}$ nötig, wenn λ die Verdampfungswärme und N die Loschmidtsche Zahl ist.

So lange die Wärmebewegung klein ist, kann das Metallatom die Kathode nur dann verlassen, wenn $\frac{1}{2} m v^2 > \varepsilon$ ist (m Masse des Metallatoms, v seine Geschwindigkeit). Hat nun das Ion die Masse m_1 und die Geschwindigkeit v_1, so folgt

$$\frac{1}{2} m \frac{4 m_1^2}{(m_1 + m)^2} v_1^2 > \varepsilon.$$

[1]) Hittorf, Wied. Ann. 21, 126, 1884.

[2]) J. Stark, ZS. f. Elektrochem. 15, 509, 1909.

[3]) Kohlschütter, l. c.

[4]) G. Holst, Physica 4, 68, 1924.

Darf die Annahme gemacht werden, daß $\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = e V$, wo V die vor der Kathode gemessene Spannung ist, d. h. durchläuft das Ion die Spannung V, ohne durch Zusammenstöße Energie zu verlieren, so gilt

$$V > \frac{\varepsilon}{4e} \frac{(m_1 + m)^2}{m m_1}.$$

In manchen Fällen ist jedoch die Zerstäubung wesentlich geringer, als sich aus dieser Theorie ergibt. Der Grund dafür ist nach Holst darin zu suchen, daß kleine Ionen in Metalle mit großen Gitterabständen eindringen können und infolgedessen ihre Energie erst in der Tiefe statt in der Oberfläche abgeben. Dieses soll einerseits bei He, andererseits bei Al der Fall sein (siehe ähnliche Überlegungen bei Kohlschütter). Daß Al in Ar stark zerstäubt wird, soll daher rühren, daß das Ar-Atom zu dick ist, um in die Al-Gitter einzudringen. (Demgegenüber schiebt Kohlschütter in diesem Falle das Zerstäuben auf Oxydfreiheit, die schwache Zerstäubung in den anderen Gasen auf eine Oxydschicht.)

B. Sprengtheorie. Ältere Form: Berliner [1]). Die Zerstäubung kommt dadurch zustande, daß okkludierte Gase bei ihrem Austritt aus der Oberfläche Metallteilchen mechanisch mitreißen.

Neuere Form: V. Bush und G. C. Smith [2]). Die Kationen werden in die Kathode hineingeschossen, dringen in eine Tiefe von etwa 0,01 μ ein, reichern sich dort an und kommen auf so gewaltige Drucke, daß mikroskopische Explosionen entstehen, die Metallstäubchen mit großer Gewalt emporschleudern.

C. Elektrochemische Theorie. Durch das Äquivalentgesetz der Formel (3) nahegelegt. Von Kohlschütter aufgestellt, aber bald darauf wieder verlassen: Ein auf die Kathode zufliegendes Kation hat eine weit größere Energie, als die Atome selbst bei den höchsten Temperaturen besitzen. Es vermag mit Hilfe dieser Energie endotherme flüchtige Metallgasverbindungen zu bilden, die alsbald unter Abscheidung von Metall wieder zerfallen.

Das sind in kurzen Stichworten die bisherigen Messungen und Theorien der Kathodenzerstäubung. Auf viele Einzelheiten wird bei Besprechung der eigenen Versuche näher einzugehen sein.

Die kurze obige Zusammenstellung dürfte hinreichend die erstaunliche Tatsache beleuchten, daß hier ein sehr eigentümliches Gebiet der Physik, das auch in der Technik häufig angewandt wird, nach hoffnungs-

[1]) A. Berliner, Wied. Ann. **33**, 291, 1888.

[2]) V. Bush und G. C. Smith, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **41**, 627, 1922.

vollen, aber unzureichenden Anfängen seit 1912 mit einziger Ausnahme der Untersuchung der G.E.C. vollständig liegen geblieben und, man könnte fast sagen, wissenschaftlich vergessen worden ist.

II. Die eigenen Messungen.

1. Die Meßmethode. Bei gegebener Kathodenoberfläche steigt der Kathodenfall mit abnehmendem Gasdruck und zunehmender Stromstärke. Je geringer der Gasdruck, um so größer die Gefahr der Verunreinigung durch Fremdgase, die infolge der Erwärmung aus der Kathode und den Gefäßwänden austreten.

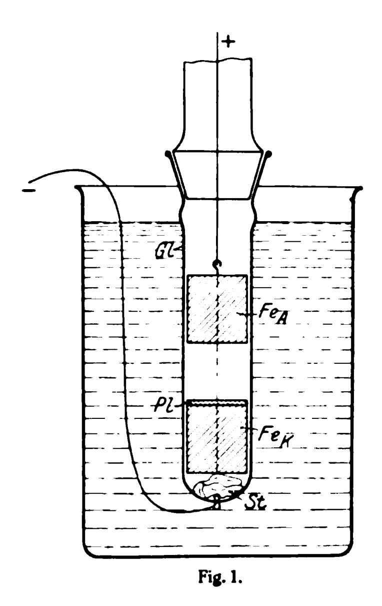


Fig. 1.

Der Fallraum, das Glimmlicht und der Faradaysche Dunkelraum bilden sich bei erträglicher Gefäßgröße nur bei nicht zu geringen Drucken ungestört aus. Alle drei sind aber für die Erscheinung der Zerstäubung wichtig.

Also möglichst hoher Gasdruck. Also hohe Stromstärke. Infolgedessen starke Energieabgabe an die Kathode. Also energische Kühlung der Kathode. Oberfläche der Kathode 7 cm². Größenordnung der Stromstärke: 50 mA. Größenordnung von q: 25 mg.

Das führte zu der Gefäßform der Fig. 1. *Gl* ist ein Glasrohr von 31 mm lichter Weite und einem Verbindungsschliff in der Mitte. In den Boden des unteren Teiles ist ein Platindraht eingeschmolzen. Darauf Stanniol *St* zur elektrischen Verbindung, darauf massiver Eisenzylinder Fe_K von 3 cm Höhe, darauf die Metallplatte *Pl* aus dem Versuchsmetall, darüber, in der Höhe durch einen nicht gezeichneten Schliff verstellbar, der massive Eisenzylinder Fe_A als Anode. Die untere Gefäßhälfte in Eiswasser zur Kühlung. Kühlung von *Pl* durch Fe_K, das seine Wärme durch die Glaswand an das Eiswasser abgab. Die zerstäubende Platte wurde vor jedem Versuch neu und in stets gleicher Weise abgeschmirgelt.

2. Die räumliche Verteilung des Niederschlags. Um einen Überblick zu bekommen, wo sich die zerstäubte Substanz niederschlägt, wurde auf die Kathode eine ebene rechteckige Glasplatte hochkant aufgesetzt, deren Breite gleich dem inneren Durchmesser des Gefäßes war.

so daß sie den Innenraum in zwei gleiche Teile teilte. Die Anode wurde so weit gesenkt, daß sie auf der Glasplatte ruhte. Die Glasplatte war stets 6 cm hoch. Es setzte sich dann der Niederschlag teils auf der Glasplatte, teils ringsum auf der Gefäßwand über der Kathode ab. Die Glasplatte wurde durch die Glimmentladung stark erhitzt, die Gefäßwand

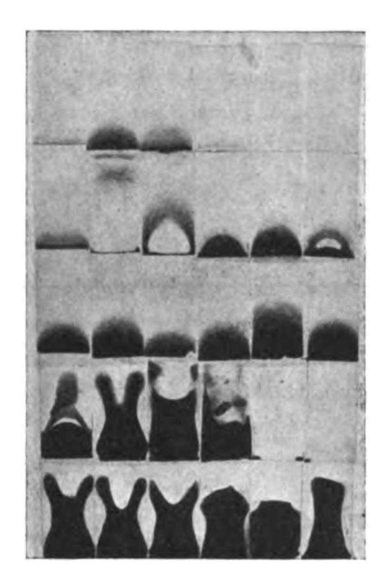


Fig. 2.

wurde vom umgebenden Eiswasser kalt gehalten. Bei einer Betriebsspannung von 1200 Volt wurde der Strom auf 40 mA und der Gasdruck so einreguliert, daß die gesamte Spannung im Entladungsrohr 850 Volt betrug, was einem Kathodenfall von 770 Volt entsprach. Der Gasdruck war also bei sämtlichen Versuchen gleich. Die einzige Ausnahme bildet der Versuch mit Ag, bei dem der Gasdruck nur halb so groß war, wie bei den anderen. Die Versuchsdauern wurden so bemessen, daß sich ein kräftiger Niederschlag ergab. Sie lagen zwischen 12 und 45 Minuten. Die nach dem Versuch herausgenommenen Glasplatten gaben ein unmittelbar anschauliches Bild der Stärke und Verteilung des Niederschlags. Sie wurden neben- und übereinander auf eine große Glasplatte gelegt und im durchscheinenden Lichte photographiert. Fig. 2 ist diese Photographie. Die Kathodenplatten wurden vor und nach dem Versuch gewogen. Tabelle 3 enthält die Mengen Q in mg/Ampstd. sowie die Einschaltungsdauern.

Die direkte Beobachtung der Bildung des Niederschlags zeigte, daß sich bei fast allen Stoffen bei weitem der stärkste Niederschlag ziemlich genau in der Dicke des optischen Fallraums mit ziemlich scharfer Kante nach dem Glimmlicht zu bildete. Erst wenn der Niederschlag in dieser Zone eine beträchtliche Dicke erreicht hatte, wurde er auch weiter oben so dick, daß er deutlich sichtbar wurde. Bei längerer Einschaltungsdauer wurde dieser Unterschied wieder verwischt, weil der Niederschlag sowohl unten wie weiter oben undurchsichtig wurde. Deshalb ist diese Eigentümlichkeit der Niederschlagsbildung auf den meisten Platten der Fig. 2 nicht zu erkennen. Die Dicke des Fallraums betrug in dem Maßstab der Fig. 2 nicht ganz 0,6 mm.

Tabelle 3.
Kathodenzerstäubung in Wasserstoff, mit eingefügter Glasplatte.

Metall	t Min.	i mA	Q mg/Ampstd.	$\frac{Q}{A}$
W	30	44,5	57	0,31
Mo	30	45,0	56	0,58
Cr	25	35,0	27	0,51
Ta	30	42,0	16	0,09
Al	30	43,6	29	1,05
Mg	22	68,3	9	0,38
Mn	40	48,0	38	0,69
C	45	39,5	262	22
Tl	15	32,4	1080	5,3
Pb	25	42,2	400	1,9
Sn	30	43,8	196	1,7
Ni	30	56,0	65	1,11
Co	33	35,0	56	0,95
Fe	40	40,8	68	1,21
Au	30	30,2	460	2,34
Ag	15	42,5	740	6,8
Cu	32	36,2	300	4,7
Bi	15	39,2	1470	7,0
Sb	15	38,2	890	7,4
As	12	35,0	1100	15,3
Te	5	120	(1200)	(9,4)
Cd	23	45,1	32	0,29
Zn	12	29,0	340	5.2

Fig. 2 und Tab. 3 zeigen, daß die Zerstäubung bei Mg, Ta, Al besonders schwach ausgeprägt ist. Kohlschütter, der bei Al in Luft die gleiche Beobachtung machte, führt als Grund der Erscheinung die Tatsache an, daß sich auf Al selbst unter der stark reduzierenden Wirkung von Wasserstoffionen eine Oberflächenhaut von Aluminiumoxyd halte, die die geringe Zerstäubung bedinge. Für Ta und Mg würde dann das

gleiche gelten. Allerdings entsteht sogleich die weitere Frage, weshalb denn Oxyde sehr viel weniger zerstäuben.

Ebenfalls noch recht gering ist die Zerstäubung bei W, Mo, Cr, Mn, Cd und den Metallen der Eisengruppe, ohne daß hier eine Oxydschicht anzunehmen ist. Die übrigen Metalle zeigen eine wesentlich stärkere Zerstäubung. Ganz abweichende und auffällige Erscheinungen treten dann in schwachem Maße bei C und stark ausgeprägt bei As, Bi, Sb und Te auf. Q ist auffällig groß und der Niederschlag reicht bis in die unmittelbare Nähe der Anode, wobei ganz charakteristische Formen innegehalten werden.

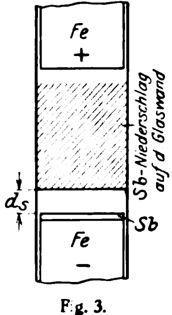


Fig. 3.

Noch auffälliger als die Erscheinungen an der Glasplatte ist bei diesen Metallen die Verteilung des Niederschlages auf der gekühlten Gefäßwand. Auf den Gefäßwänden bleibt nämlich oberhalb der Kathode eine Zone von der Dicke d_s vom Niederschlag vollkommen frei. Dann setzt der Niederschlag plötzlich mit scharfer Kante in voller Stärke ein und setzt sich bis in die Nähe der Anode fort. Die Breite d_s scheint in konstantem Verhältnis zur Dicke des Fallraumes zu stehen, und zwar gilt ungefähr $d_s = 1{,}5\,d$, wenn d die optische Dicke des Fallraumes ist (Fig. 3).

Nun sind gasförmige, leicht zersetzliche Wasserstoffverbindungen von C, As, Sb, Te bekannt. Also lag die Vermutung sehr nahe, daß hier in der Tat eine elektrochemische Zerstäubung vorliegt, indem die auf die Kathode aufprallenden Wasserstoffionen die betreffenden Wasserstoffverbindungen bilden, die dann in den Gasraum hinein diffundieren und dort durch den Stoß der Elektronen oder positiven Ionen wieder zerlegt werden, worauf sich das Metall auf der nächsten festen Wand niederschlägt.

Es wurden deshalb Parallelversuche mit diesen Metallen und einem Metall, bei dem eine elektrochemische Zerstäubung nicht zu erwarten war, angestellt, um die charakteristischen Erscheinungen beider Arten von Zerstäubung möglichst scharf zu fassen.

Die elektrochemische Kathodenzerstäubung. Die meisten Versuche über die elektrochemische Zerstäubung wurden mit Sb angestellt, das die Erscheinung am besten zeigte. Als Vergleichsmetall wurde in erster Linie Cu, in zweiter Ag gewählt.

A. Der Einfluß des Abstandes d_a der Anode von der Kathode auf Q. Kohlschütter hat die Vermutung aufgestellt, daß

ein Teil des Metallstaubes, den das von der Kathode zerstäubte Pseudogas bildet, wieder auf die Kathode zurückfällt. Ist diese Vermutung richtig, so ist zu erwarten, daß von der Anode ein um so größerer Teil der zerstäubten Menge aufgefangen wird, Q also um so größer wird, je näher die Anode an die Kathode herangebracht wird. Voraussetzung ist dabei natürlich, daß die übrigen Parameter, vor allem der Kathodenfall, konstant gehalten werden. Das führt zu der Frage der Abhängigkeit des Kathodenfalles vom Abstand Anode–Kathode. In Fig. 4 ist der Zusammenhang zwischen Elektrodenabstand und Gesamtspannung des Entladungsrohres für Fe-Kathoden in Wasserstoff bei normalem Kathodenfall (unterste Kurve) und anomalem Kathodenfall verschiedenen Grades wiedergegeben. Die eigentümliche Form der Kurve des normalen Kathodenfalles erklärt sich daraus[1]), daß bei Annäherung der Anode zwischen 35 und 18 mm Abstand der Spannungsverlust in der positiven Säule allmählich abfällt, dann zwischen 18 und 15 mm der Anodenfall ziemlich plötzlich verschwindet, zwischen 15 und 5 mm die Spannung allein durch den normalen Kathodenfall gebildet wird und dieser dann, sobald der Raum zwischen den Elektroden zur hinreichenden Bildung von Ionen nicht mehr ausreicht, bei weiterer Annäherung der Anode sehr schnell steigt. Das Verschwinden des Anodenfalles ist vom Erlöschen der Anodenglimmhaut begleitet. Im Gebiet des anomalen Kathodenfalles treten zwei neue Eigentümlichkeiten hinzu. Erstens ist nämlich die Spannungsänderung beim Verschwinden des Anodenfalles

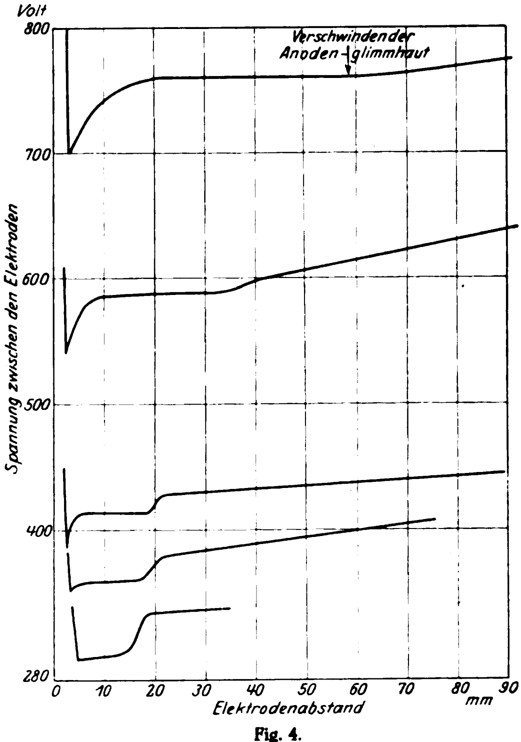


Fig. 4.

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. 30, 175, 1924.

um so weniger ausgeprägt, je höher der anomale Kathodenfall ist, während das Erlöschen der Anodenglimmhaut scharf bleibt. Bei der obersten Kurve ist der Abstand, in welchem der Anodenfall verschwindet, schon nicht mehr aus dem Verlauf der Kurve, sondern nur noch aus dem Verschwinden der Glimmhaut zu ermitteln. Zweitens tritt, unmittelbar bevor die Spannung bei zu geringem Elektrodenabstand schnell ansteigt, ein plötzliches Absinken der Spannung auf, das um so ausgeprägter ist, je höher der anomale Kathodenfall ist. Dieses Absinken ist außerordentlich scharf und schlägt ganz plötzlich in den sehr schnellen Spannungsanstieg um. Da schon vorher die Spannung gleich dem Kathoden-

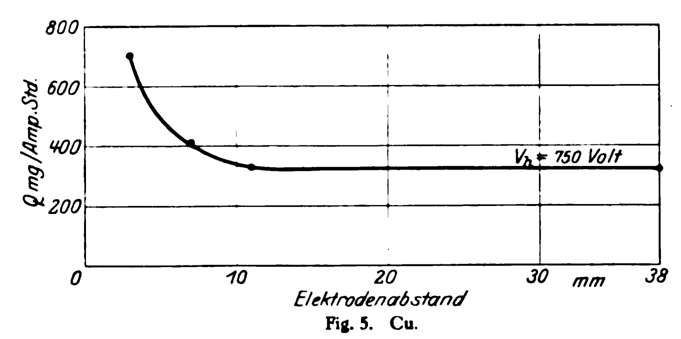


Fig. 5. Cu.

fall geworden ist, kann es sich hier nur um ein plötzliches Abfallen des Kathodenfalles selbst handeln. Es ist meines Wissens bisher noch nicht beobachtet.

Sobald sich die Anode in dem schnell ansteigenden Spannungsast befindet, hat sie die größte Nähe der Kathode erreicht, die bei gegebenem Kathodenfall und gegebenem Gasdruck überhaupt erreichbar ist. Es ist auf keine Weise möglich, ohne Änderung dieser beiden Größen näher an die Anode heranzukommen.

Wird nun Q in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand ermittelt, so ergibt sich das in Fig. 5 für Cu, in Fig. 6 für Ag wiedergegebene Bild; aus beiden folgt übereinstimmend: wird die Anode von großem Abstand ausgehend der Kathode genähert, so ist zunächst Q vom Elektrodenabstand unabhängig. Die gesamte zerstäubte Menge geht zur Gefäßwand. Von einer bestimmten Entfernung an beginnt jedoch Q erst langsam, dann immer schneller anzusteigen, bis die Kurve plötzlich bei A abbricht, weil es nicht möglich ist, noch näher an die Kathode heranzukommen: die ganz überwiegende Menge des zerstäubten Metalles befindet sich jetzt auf der Anode. Der Verlauf der Kurve erweckt durchaus die Vorstellung, daß sich noch beträchtlich größere Zerstäubungswerte er-

geben würden, wenn es gelänge, näher an die Kathode heranzukommen, daß also die Kohlschüttersche Vermutung, daß ein Teil der zerstäubten Metallmenge wieder auf die Kathode gelangt, durchaus richtig ist.

Angesichts der Kurven der Fig. 5 und 6 erhebt sich die Frage, wie denn beim Vergleich verschiedener Materialien Q zu definieren ist. Offenbar ist der bei größerem Elektrodenabstand konstante Betrag von Q von der Entfernung der Gefäßwände abhängig, zu denen sich die gesamte

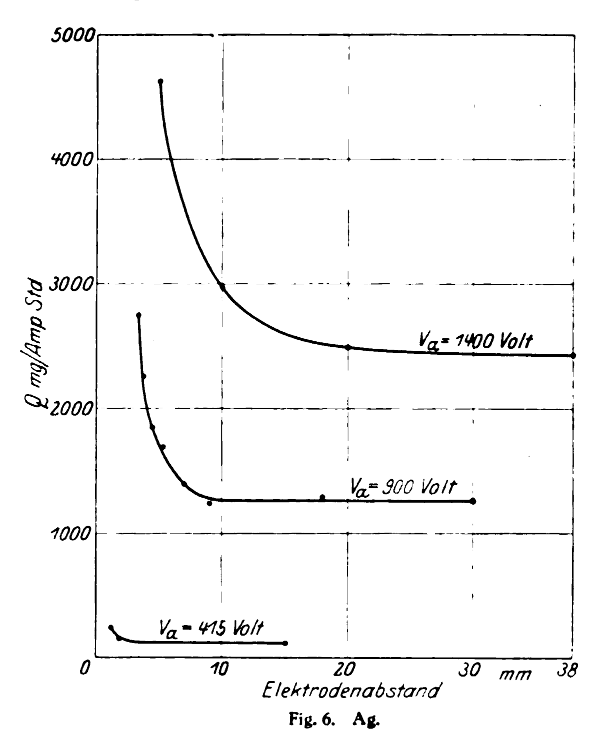


Fig. 6. Ag.

zerstäubte Menge in diesem Falle begeben muß, also keine Funktion des Kathodenmetalles allein. Je kleiner die zerstäubende Oberfläche und je enger sie von den Gefäßwänden umgeben ist, je geringer der Druck ist, um so mehr wird dieser horizontale Teil der Kurve in die Höhe rücken und sich dem Punkte A nähern. Die Messung von Q im Punkte A scheint auf den ersten Blick wegen der schnellen Änderung von Q mit dem Abstand unzweckmäßig. Eine nähere Überlegung ergibt jedoch, daß sich Q in diesem Punkte sehr gut messen läßt. Stellt man nämlich auf diesen Punkte dadurch ein, daß man sich in das Gebiet der sehr schnell ansteigenden Spannung der Kurve der Fig. 4 begibt, so befindet

man sich gerade wegen der Steilheit dieser Kurve stets sehr scharf in der Stellung der größtmöglichen Nähe und bekommt bei Wiederholung der Versuche stets mit guter Genauigkeit die gleichen Werte von Q. Auf diese Weise sind bei Cu die Werte von Q als Funktion des Kathodenfalles gemessen (Fig. 9).

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn $Q = f(d)$ bei einem elektrochemisch zerstäubenden Metall aufgenommen wird. In Fig. 7 ist diese Kurve für Sb aufgenommen. Fig. 7 zeigt, daß in diesem Falle Q von vornherein von d fast unabhängig ist, vielleicht mit d ein wenig ansteigt. Hieraus folgt, daß in dem Fallraum nicht die Bedingungen für die Zersetzung des an der Kathode gebildeten Gases SbH_3 vorliegen, sondern

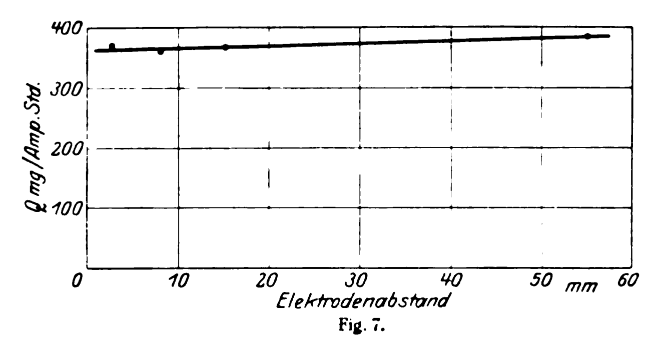


Fig. 7.

daß diese Zersetzung, wie es ja auch die Art des Niederschlages an der gekühlten Gefäßwand zeigt, erst im negativen Glimmlicht beginnt. Erst hier kann also auch der Metallstaub sich bilden.

Sobald sich aber der Metallstaub gebildet hat, tritt eine für das Verständnis der Zerstäubungsvorgänge ganz allgemein sehr wichtige Erscheinung ein. Von verschiedenen Forschern[1]) ist gezeigt worden, daß sich Sonden, die in ein Gas gebracht werden, in welchem sich sowohl Kationen wie Elektronen in vergleichbarer Menge befinden, infolge der außerordentlich viel größeren Beweglichkeit der Elektronen auf ein um so höheres negatives Potential aufladen, je größer die Geschwindigkeit der Elektronen ist. Das gilt natürlich nicht nur für Sonden, sondern für jeden in ein solches Gas gebrachten festen Körper, also auch für den Metallstaub. Der im Glimmlicht, im Faradayschen Dunkelraum, in der positiven Säule vorhandene Metallstaub ist stets einige Volt negativ gegen das Potential seines Ortes aufgeladen. Also folgt der Metallstaub

[1]) Zum Beispiel I. Langmuir, Science **58**, 290, 1923; W. Schottky und I. v. Issendorff, ZS. f. Phys. **26**, 85, 1924.



den Linien des elektrischen Feldes. Dieses hat aber in einem Entladungsrohr der benutzten Art den in Fig. 8 angedeuteten Verlauf. Dieser Kraftlinienverlauf ist dadurch hervorgerufen, daß an der Gefäßwand die Kationen und Elektronen sich neutralisieren, unmittelbar über der Gefäßwand also die Ionendichte Null ist und infolgedessen eine Querdiffusion beider Ionenarten von der Achse des Rohres zur Wand besteht. Aus Fig. 8 folgt, daß, wenn sich der Metallstaub unmittelbar über der Kathode bildet, er sich nur innerhalb einer ganz bestimmten Zone z auf der Gefäßwand niederschlagen kann. Etwa bis zur Anode zu gelangen, ist für ihn völlig unmöglich.

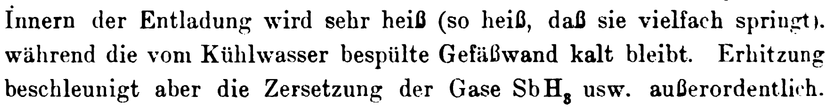


Fig. 8.

Findet sich also wie bei Sb, As, Bi bis in die Nähe der Anode ein Niederschlag, so ist das umgekehrt ein Beweis dafür, daß sich der Metallstaub überall im Gasraum bildet, daß also die Gase SbH_3, AsH_3, BiH_3 erst allmählich wieder zerfallen.

Daß der Niederschlag auf der in die Entladung hineingesetzten Glasplatte bereits unmittelbar über der Kathode beginnt, während wie erwähnt auf der Gefäßwand eine Zone von der Breite der anderthalbfachen Fallraumdicke vom Niederschlag völlig frei bleibt, dürfte ein rein thermisches Phänomen sein. Die Glasplatte im Innern der Entladung wird sehr heiß (so heiß, daß sie vielfach springt), während die vom Kühlwasser bespülte Gefäßwand kalt bleibt. Erhitzung beschleunigt aber die Zersetzung der Gase SbH_3 usw. außerordentlich.

B. $Q = f(V_a)$. Wie bereits erwähnt, befand sich bei diesen Versuchen die Anode stets in größtmöglicher Nähe der Kathode, das heißt, es wurde im steil ansteigenden Ast der Kurve der Fig. 4 gearbeitet. Die Ergebnisse sind für Cu in Tabelle 4 und Fig. 9 dargestellt. Nach Fig. 9 zeigt diese Kurve $Q = f(V_a)$ einen erstaunlich geradlinigen Verlauf. Rückwärts bis zur Abszissenachse verlängert, würde die Gerade diese

Tabelle 4. Kupfer in Wasserdampf.

V_a Volt	Q mg/Ampstd.	V_a Volt	Q mg/Ampstd.
312	49,3	881	813
395	127	1005	1047
475	274	1290	1423
609	480	1896	2350
750	706	2535	3370

bei 300 Volt schneiden. Das ist gerade der normale Kathodenfall des Cu in H_2.

Bis zum höchsten benutzten Kathodenfall von 2535 Volt zeigt sich nicht die geringste Andeutung für ein Umbiegen der Kurve zur Abszissen-

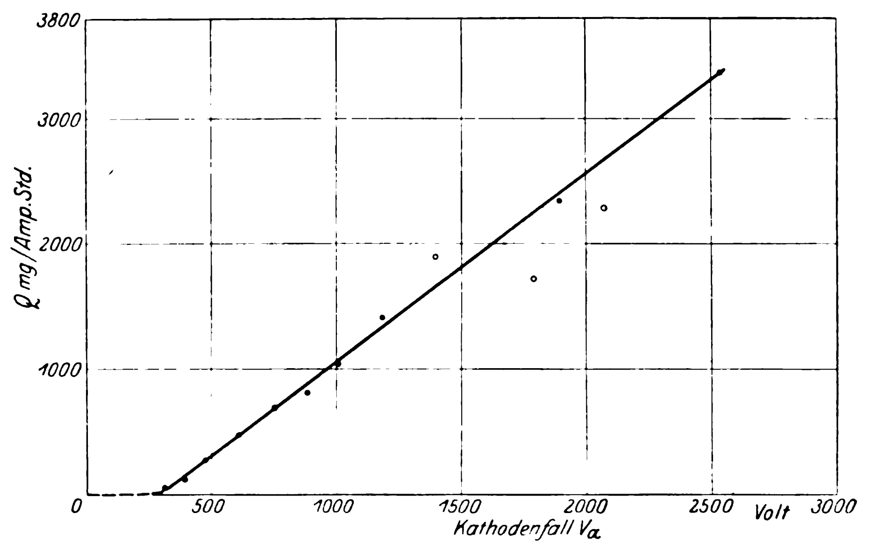


Fig. 9. Cu.

achse. Es findet sich also hier bei Cu nicht der geringste Anhalt dafür, daß es, wie Kohlschütter angibt, einen oberen Grenzwert der Zerstäubungsmenge gibt.

Die von Holborn und Austin gemessenen und von den beiden Forschern selbst als unsicher beanstandeten Gewichtsabnahmen von Cu

Tabelle 5. Wasserstoff.

As		Sb		Bi	
V_a Volt	Q mg/Ampstd.	V_a Volt	Q mg/Ampstd.	V_a Volt	Q mg/Ampstd.
370	1920	320	550	335	109
594	2150	403	590	408	152
950	3070	476	612	500	368
1410	6660	703	621	622	683
		1024	608	700	906
		1396	848	750	922
		1850	1270	800	1680
				911	2068
				1200	4000
				1500	6680

in Wasserstoff wurden auf die Amperestunde umgerechnet und als Kreise in Fig. 9 eingetragen. In Anbetracht der gänzlich abweichenden Versuchsbedingungen passen sie recht gut zu der Kurve der Fig. 9.

Ganz anders ist wiederum das Verhalten der elektrochemisch zerstäubenden Metalle. Für sie ist die Kurve $Q = f(V_a)$ in Fig. 10 dar-

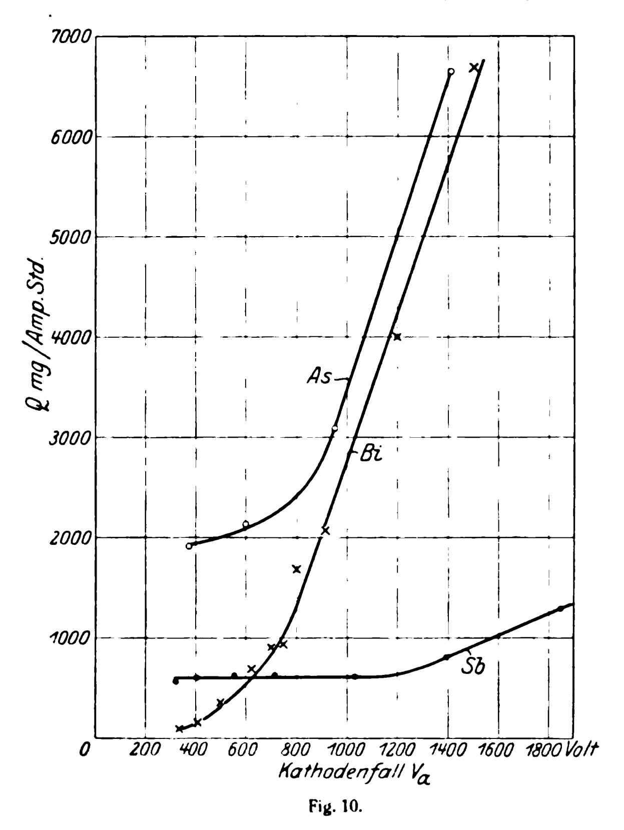


Fig. 10.

gestellt. Die zugehörigen Werte finden sich in Tabelle 5. Hier schneiden die Kurven durchaus nicht die Abszissenachse bei 300 Volt; sondern es ist schon beim normalen Kathodenfall eine kräftige Zerstäubung vorhanden, die mit steigendem Kathodenfall anfangs nur wenig, bei Sb überhaupt nicht, zunimmt. Das heißt, es ist die Menge der gebildeten Wasserstoffverbindungen anfangs im wesentlichen von der Zahl und nicht von der Stoßenergie der auf die Kathode prallenden Wasserstoffionen abhängig. Der Vorgang ist zunächst eine einfache Ionenreaktion. Erst wenn der Kathodenfall beträchlich gesteigert wird, tritt zu der rein

elektrochemischen Zerstäubung die normale Stoßzerstäubung hinzu und die Kurve steigt nun ebenfalls geradlinig an.

Die Menge der elektrochemisch gebildeten Wasserstoffverbindungen ist bei weitem am größten bei As, wesentlich geringer bei Sb, recht gering bei Bi. Dieser Unterschied tritt noch stärker hervor, wenn die zerstäubte Menge nicht wie in Fig. 10 in Gramm, sondern in Mol angegeben wird.

Dieses Verhalten steht mit den chemischen Eigenschaften der drei Metalle durchaus im Einklang. AsH_3 bildet sich am leichtesten und ist am stabilsten, SbH_3 bildet sich schon weniger leicht und zerfällt eher, BiH_3 ist bisher überhaupt noch nicht hergestellt.

Der Verlauf der Kurve des Bi in Fig. 10, die Verteilung des Niederschlages auf der Gefäßwand in Fig. 2 und noch einige später zu besprechende Erscheinungen bilden jedoch einen einwandfreien Beweis, daß sich hier die Verbindung BiH_3 bildet.

Auch bei As und Sb ist meines Wissens bisher die Herstellung der Wasserstoffverbindungen durch unmittelbare Einwirkung von H auf As und Sb nicht gelungen. Es zeigt sich hier wieder, wie außerordentlich wirksam die Erzeugung von Ionen für die Herstellung von Verbindungen ist.

Die Reaktion $Me + 3H = MeH_3$ außerhalb des Kathodengebietes. Aus der im vorigen Abschnitt getroffenen Feststellung, daß die Bildung der Wasserstoffverbindungen an der Kathode beim normalen Kathodenfall von der Menge und nicht von der Stoßenergie der Wasserstoffionen abhängt, folgt, daß sich unabhängig von Kathodenerscheinungen stets MeH_3 bilden muß, wenn Me an eine Stelle gebracht wird, an der sich Wasserstoffionen befinden. Dieser Schluß ließ sich durch den Versuch bestätigen. Wurden als Elektroden der Glimmentladung zwei Eisenzylinder verwendet und in die Entladungsbahn ohne Verbindung mit den Elektroden eine Scheibe aus As, Sb oder Bi gelegt, so entstand nach dem Einschalten der Entladung auf der Gefäßwand die charakteristische Schwärzung, die querab von dem hineingelegten Metallstück begann und sich nach der Anode hin fortsetzte. Sie war bei gleichen Verhältnissen am stärksten bei As, am schwächsten bei Bi.

Ja selbst, wenn die Anode aus Sb und der Elektrodenabstand so groß war, daß auf der Anode die anodische Glimmhaut ausgebildet war, bildete sich durch elektrochemische Zerstäubung ein Niederschlag von Sb in der Umgebung der Anode. Die Zerstäubung war sogar so stark, daß die durch sie hervorgerufene Gewichtsabnahme der Sb-Anode ge-

messen werden konnte. Es wurden in der Amperestunde 35 mg Sb der Anode zerstäubt.

Da nun überall in der Entladungsstrecke positive Ionen vorhanden sind, so folgt, daß sich an den Gefäßwänden ein Gleichgewichtszustand herstellen muß zwischen der sich als Metallstaub niederschlagenden und der von den auftreffenden Wasserstoffionen wieder aufgelösten Metallmenge. In der Tat konnte durch Vermehrung der Menge der positiven Wasserstoffionen an einer Stelle der Entladungsbahn der an dieser Stelle auf der Gefäßwand befindliche Niederschlag wieder aufgezehrt werden, so daß die Gefäßwand wieder völlig rein wurde. Dieser Vorgang gibt auch die Erklärung für die eigentümliche Form des Niederschlages auf den drei Glasplatten links in der untersten Reihe der Fig. 2. In diesem Falle ging nämlich von der Anode in der Achse des Rohres ein kurzes Stück positiver Lichtsäule nach unten, während der übrige Raum vom Faradayschen Dunkelraum eingenommen wurde. Die Aussparung der Zerstäubung oben auf den drei Platten gibt ein genaues Bild der Länge und Gestalt dieser positiven Lichtsäule.

Auch im Gasraum selbst muß sich ein dauerndes Spiel zwischen der Verstärkung der Metallstaubteilchen durch Anwachsen und der Wiederauflösung durch Wasserstoffionen vollziehen.

Es scheint, als ob bei C, Se, Te ganz ähnliche Erscheinungen vorliegen wie die vorstehend beschriebenen. Es scheinen jedoch bei C die gebildeten Kohlenwasserstoffe sich nur recht langsam wieder zu zersetzen, zum Teil vielleicht auch statt dessen zu polymerisieren. Bei Se und Te dagegen ist die Wirkung sehr groß. Sowohl die Bildung von SeH_2 und TeH_2 als auch die Zersetzung ist sehr kräftig. Die Untersuchung dieser beiden Stoffe ist jedoch recht schwierig, weil es kaum gelingt, auf längere Zeit zu verhindern, daß sich das Glimmlicht plötzlich auf eine Stelle zusammenzieht und die Glimmentladung in einen Lichtbogen umschlägt. Deshalb sind keine weiteren Werte über diese beiden Stoffe mitgeteilt.

Bemerkung zu den Versuchen von Herrn W. Hiller über die Funkenverzögerung.

Von **Erich Regener** in Stuttgart.

(Eingegangen am 27. Februar 1926.)

Die Versuche Herrn W. Hillers über die Funkenverzögerung, über die ich in dieser Zeitschrift vorläufig berichtet habe[1]), erfordern eine Richtigstellung. Die Fortführung der Messungen durch Herrn W. Braunbek hat ergeben, daß das von Herrn Hiller beobachtete merkwürdige Verhalten der Funkenstrecke, nämlich daß die Verzögerungszeit in ganz trockener Luft unabhängig von der durch ein Radiumpräparat erzeugten Ionisation war, eine Wirkung von Wandladungen im Innern des die Funkenstrecke umgebenden Glasgefäßes ist. Diese Wandladungen haben sich augenscheinlich sehr hartnäckig gehalten und in konstanter Stärke eingestellt, so daß auch eine gute Reproduzierbarkeit der Erscheinung eintrat. Es rührt dies daher, daß sowohl die Luft in den Zustand äußerster Trockenheit gebracht, als auch das Glas von der Wasserhaut sorgfältig befreit worden war. Vielleicht ist ein Hinweis auf die Hartnäckigkeit der Oberflächenladungen unter solchen Umständen auch für andere Untersuchungen nützlich. Nach Anbringung eines elektrostatischen Schutzes zeigte sich das normale Verhalten der Funkenstrecke.

In der in diesem Hefte erscheinenden Arbeit[2]) zeigt Herr Braunbek weiter, daß auch die Verzögerungszeiten bei bestimmter Überspannung sich nicht wie bei Herrn Hiller um einen Mittelwert gruppieren, sondern daß, wie das Herr Zuber[3]) gefunden hatte, die kleinsten Verzögerungszeiten merklich am häufigsten auftreten, ein Resultat, welches für die Theorie der Funkenverzögerung wichtig ist. Der Gegensatz zwischen den Resultaten Herrn Hillers und Herrn Zubers ist damit zugunsten Herrn Zubers entschieden. Bezüglich Einzelheiten siehe die Arbeit Herrn Braunbeks.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) ZS. f. Phys. **23**, 129, 1924.
[2]) Ebenda **36**, 582, 1926.
[3]) K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.

Die Funkenverzögerung in ihrer Abhängigkeit von Spannung und Ionisation[1].

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1926.)

Es werden mit verschiedenen Funkenstrecken Messungen der Verzögerungszeit ausgeführt. Die Fehlerquellen, die bei solchen Messungen auftreten können, werden untersucht und nach Möglichkeit ausgeschaltet. Es ergibt sich dann eine statistische Verteilung der Verzögerungszeiten von der Art, wie sie von M. v. Laue theoretisch gefordert und von K. Zuber in einem anderen Druckgebiet gemessen wurde. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der mittleren Verzögerungszeit von der „Überspannung" (Überschuß der angelegten Spannungen über das Funkenpotential) und der Ionisation der Funkenstrecke untersucht. Es ergibt sich dabei, daß in erster Näherung die mittlere Verzögerungszeit sowohl der Überspannung als auch der Ionisation der Funkenstrecke umgekehrt proportional ist.

1. Einleitung. Unter der Funkenverzögerung versteht man die Zeit, die zwischen dem Anlegen einer Spannung an eine Funkenstrecke und dem Funkenübergang verstreicht. Messungen der Funkenverzögerung sind unter anderen vor längerer Zeit von G. Jaumann[2], dann vor allem von E. Warburg[3], und in neuerer Zeit von N. Campbell[4] durchgeführt worden.

Neue Gesichtspunkte in unsere Kenntnis der Funkenverzögerung hat eine vor kurzer Zeit erschienene Arbeit von K. Zuber[5] gebracht, der als erster die statistische Verteilung der Verzögerungszeiten gemessen hat.

Seine Arbeit sowie eine gleichzeitig erschienene theoretische Betrachtung von M. v. Laue[6] führen auch zu einer Klärung unserer Auffassung vom Mechanismus der Funkenverzögerung. Als Verzögerungszeit hat man danach anzusehen die Zeit, die vom Anlegen der Spannung ab verstreicht, bis eines der zufällig vorhandenen Ionen besonders günstige Bedingungen zur Stoßionisation, also zur Einleitung einer Ionenlawine, antrifft. Diese Zeit kann oft die Größenordnung einer Minute erreichen, während man leicht nachrechnen kann, daß die Zeit, die weiterhin zur vollen Ausbildung der einmal eingeleiteten Ionenlawine nötig ist, im allgemeinen einige Zehnerpotenzen mal kleiner ist.

---

[1]) Auszug aus der Stuttgarter Dissertation 1925.
[2]) G. Jaumann, Wied. Ann. **55**, 656, 1895.
[3]) E. Warburg, ebenda **59**, 1, 1896, und **62**, 385, 1897.
[4]) N. Campbell, Phil. Mag. (6) **38**, 214, 1919.
[5]) K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.
[6]) M. v. Laue, ebenda **76**, 261, 1925.

Eine Theorie des Funkenüberganges und der Funkenverzögerung auf Grund dieser Auffassung werde ich in einer demnächst erscheinenden Arbeit entwickeln.

Die Messungsergebnisse von Zuber standen nun im Widerspruch zu etwas früher ausgeführten vorläufigen Messungen von W. Hiller[1]). Einmal dadurch, daß bei Zuber die kleinsten Verzögerungszeiten am häufigsten auftraten, während Hiller eine gewisse endliche Verzögerungszeit mit maximaler Wahrscheinlichkeit erhielt, um die sich die übrigen in einem gewissen Bereich gruppierten. Zweitens dadurch, daß Zuber, wie auch frühere Beobachter, eine starke Verringerung der Verzögerungszeit (bis unter die Beobachtbarkeitsgrenze) durch Bestrahlung der Funkenstrecke mit einem radioaktiven Präparat erhalten konnte, während nach Hiller die Verzögerungszeit von einer äußeren Ionisation fast ganz unabhängig sein sollte.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst, diesen Widerspruch aufzuklären. Dies ist, wie ich gleich hier vorwegnehmen möchte, vollständig zugunsten der Zuberschen Arbeit gelungen. Darüber hinaus aber wollte ich, wenigstens für ein bestimmtes Gas (Luft) und einen bestimmten Druck, die quantitative Abhängigkeit der mittleren Verzögerungsdauer von der Überspannung, d. h. dem Überschuß der angelegten Spannung über das Funkenpotential, für verschiedene Stärke der äußeren Ionisation bestimmen.

Es mögen nun schon hier einige begriffliche Schwierigkeiten klargestellt werden, die teils im Wesen der Erscheinungen, teils in den Definitionen liegen, und die geeignet sind, bei Nichtbeachtung zu fehlerhaften Ergebnissen zu führen.

Die drei Größen, die in erster Linie in Betracht kommen, sind: Ionisation der Funkenstrecke (im Augenblick des Anlegens der Spannung), Überspannung und Verzögerungszeit.

Bei der Ionisation der Funkenstrecke ist einmal zu beachten, daß es sich immer um ein Ionengleichgewicht handelt, das durch jeden Funkenübergang stark gestört wird. Eine erste Forderung zur Erzielung definierter Verhältnisse ist also, daß beim Anlegen der Spannung die vom vorhergehenden Funken verursachte Störung abgeklungen ist, daß also zwischen den Funken genügende Ruhepausen liegen[2]). Außerdem ist

---

[1]) W. Hiller und E. Regener, ZS. f. Phys. **23**, 129, 1924.

[2]) Diese Notwendigkeit ist schon von Zuber (l. c.) eingehend gezeigt worden.

aber das Gleichgewicht noch sehr davon abhängig, ob während der Ruhepause eine Spannung an der Funkenstrecke liegt oder nicht. Im ersten Fall ist die Gleichgewichtsionendichte außerordentlich viel kleiner als im zweiten.

Die „Überspannung“ ergibt sich als Differenz der angelegten Spannung und des Funkenpotentials. Zur Erzielung definierter Verhältnisse ist daher Konstanz des Funkenpotentials erforderlich. Das Funkenpotential ist vom Standpunkt der Verzögerungen aus dasjenige Potential, bei dem (bei langsamer Verringerung des Potentials) die mittlere Verzögerungszeit gerade unendlich wird. Ob dieser Definition ein exaktes Potential entspricht, erscheint mir nicht ganz sichergestellt, denn die zahlreichen Arbeiten über das Funkenpotential zeigen ja nur, daß unter besonders günstigen Versuchsbedingungen sich das Funkenpotential mit einer Genauigkeit von der Größenordnung 1 Volt reproduzieren läßt, schließen aber kleinere statistische Schwankungen nicht aus. Trotz dieser kleinen Unsicherheit soll das Funkenpotential hier als definierter Spannungspunkt behandelt werden. Äußere Störungen des Funkenpotentials, insbesondere durch Polarisation der Elektroden, sind in Abschnitt 3 eingehend behandelt.

Endlich liegt eine beträchtliche Schwierigkeit in der Festlegung von Beginn und Ende der Verzögerungszeit, beides sind keine Zeit*punkte*. Das *Ende* ist unscharf, weil der Funke selbst einen zeitlich ansteigenden Strom darstellt; die Anstiegszeit ist hier allerdings vollständig zu vernachlässigen. Der *Beginn* ist unscharf, weil nach dem Anlegen der Stromquelle die Spannung an der Funkenstrecke erst asymptotisch zu ihrem Endwert ansteigt, und während dieser Anstiegszeit weder Überspannung noch Ionisation konstant sind, wie dies für saubere Verhältnisse eigentlich erforderlich wäre.

Die Anstiegsgeschwindigkeit der angelegten Spannung — bedingt durch die Widerstands- und Kapazitätsverhältnisse der Schaltung — wird also einen starken Einfluß auf die Verzögerung ausüben, wie sich dies auch in Abschnitt 4 deutlich zeigen wird. Der einzig mögliche Weg zu definierten Verhältnissen, ein praktisch unendlich rascher Spannungsanstieg, verbietet sich wegen des Auftretens von Schwingungen. Die besten Ergebnisse wurden noch mit einem Kompromiß erhalten: mit so raschem Spannungsanstieg, als er sich eben noch aperiodisch durchführen läßt. Dabei wurde während der Ruhepausen immer eine Spannung an der Funkenstrecke belassen, damit der Einschaltvorgang nicht mit einer allzu großen Verschiebung des Ionengleichgewichts verbunden sein sollte.

2. Die verschiedenen Meßanordnungen. Der wichtigste Teil der Versuchsanordnung ist die Funkenstrecke. Es wurden insgesamt drei verschiedenartige Funkenstrecken verwendet: eine Plattenfunkenstrecke, eine Zylinderfunkenstrecke und eine Kugelfunkenstrecke. (Die letztere nur zu Vergleichsmessungen zu den Hillerschen Messungen.)

Die Plattenfunkenstrecke ist in Fig. 1 gezeichnet. In einem kugelförmigen Glasgefäß *a* sitzen, durch einen Schliff herausnehmbar, die planparallelen Messingelektroden *b*, die durch einen durchbrochenen planparallelen Quarzring *c* in der richtigen Entfernung gehalten werden. Die

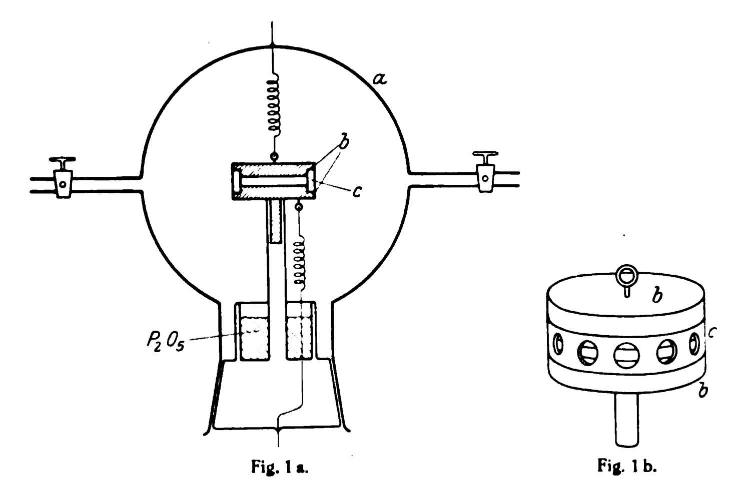


Fig. 1 a. Fig. 1 b.

Elektroden hatten einen Durchmesser von 25 mm und bei den Versuchen einen Abstand von 1,71 mm, so daß die Randstörungen des Feldes keine Rolle spielten und insbesondere ein elektrostatischer Schutz nicht nötig war, wie sich aus den späteren Versuchen ergab. Die Messingflächen waren gedreht und wurden vor dem Einsetzen mit fettfreiem, feinem Schmirgelpapier abgerieben. Unten in dem Entladegefäß befand sich P_2O_5 als Trockenmittel.

Etwas komplizierter in ihrem Aufbau war die Zylinderfunkenstrecke, die Fig. 2 zeigt. Die Elektroden bilden der Platinzylinder *a* von 20 mm Durchmesser und 30 mm Höhe, der in dem Glasring *b* mit drei Stützen befestigt ist, und der Platindraht *c* von 0,2 mm Durchmesser, der zwischen den Platiniridiumklemmen *d* auswechselbar eingeklemmt ist und durch das in Glas eingeschlossene Quecksilbergewicht *e* gespannt gehalten wird. Durch den Platindraht kann mittels der Zuführungen *f* und *g* ein Strom geschickt werden, der ihn zum Glühen bringt. Die Zuführung *h* führt

zum Zylinder. In dem Entladegefäß ist außer Glas nur Platin und Platiniridium verwendet.

Am Boden befindet sich P_2O_5 als Trockenmittel. Die ganze Funkenstrecke kann mittels Schliff aus dem Gefäß herausgenommen werden, um bequem einen neuen Draht einsetzen zu können.

Vor der in Fig. 2 abgebildeten Funkenstrecke wurde noch eine andere, ähnlich gebaute, verwendet, die aber einige Vorteile, z. B. die Auswechselbarkeit des Drahtes, nicht besaß.

Die Glaswände sämtlicher Entladungsgefäße wurden vor dem Einbau durch Auskochen von ihrer hygroskopischen Schicht befreit.

Dem Entladegefäß vorgeschaltet ist jedesmal ein Trockenrohr mit P_2O_5 und ein mit P_2O_5 versehenes Vorratsgefäß, in dem die Luft mehrere Tage steht, ehe sie in das Entladegefäß eingelassen wird. Sämtliche Messungen sind in so getrockneter Luft gemacht, und zwar in einem Druckgebiet von der Größenordnnng 100 mm Hg. Zur Druckmessung dient ein Quecksilbermanometer, zum Auspumpen eine rotierende Kapselpumpe.

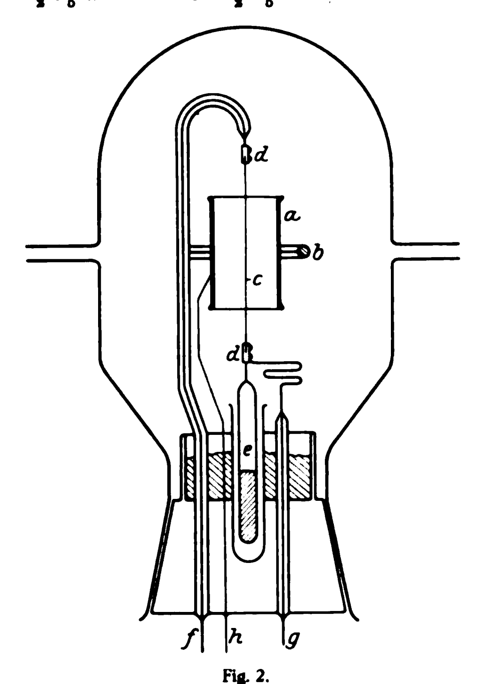


Fig. 2.

Um verschiedene Arten der Spannungsanlegung untersuchen zu können, werden drei verschiedene Schaltungen verwendet, die im folgenden als Schaltung *A*, *B* und *C* bezeichnet werden sollen und in Fig. 3 dargestellt sind.

Die Schaltungen unterscheiden sich im wesentlichen durch die Lage der Wippe. Bei der Schaltung *A* liegt die Kapazität dauernd an der Hochspannung, und die Funkenstrecke wird mittels der Wippe *W* durch den Widerstand R_2 eingeschaltet. Die Aufladegeschwindigkeit ist bestimmt durch die kleine Kapazität der Funkenstrecke und den Widerstand R_2. Der andere Pol der Funkenstrecke kann durch eine abstufbare Zusatzbatterie *B* auf irgend ein Potential gebracht werden. Der Hoch-

spannungspol der Funkenstrecke wird bei Umlegen der Wippe geerdet. Es liegt dann nur noch die Zusatzspannung an der Funkenstrecke. Die Hochspannung wurde bei den ersten Versuchen mit einem Elektrometer E, später jedoch mit einem Kompensationsapparat [1]) auf $\pm {}^1/_2$ Volt genau gemessen, die Zusatszpannung mit dem Voltmeter V. Die Kapazität C hatte bei allen Versuchen die Größenordnung 3500 cm; die Widerstände R_1 und R_2 waren Jodcadmium-Amylalkohol-Widerstände verschiedener Größe.

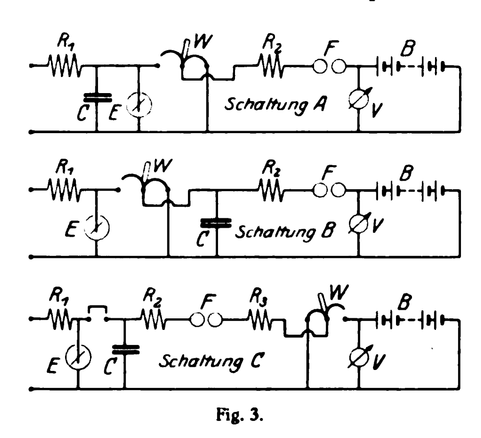


Fig. 3.

Bei der Schaltung B liegt die Wippe W vor der Kapazität C; diese letztere muß sich also beim Einschalten erst durch den Widerstand R_1 hindurch aufladen. Damit ist auch die Aufladegeschwindigkeit der Funkenstrecke durch R_1 und C bestimmt und infolge der großen Werte von R_1 und C meist viel kleiner als bei Schaltung A. Auch hier liegt beim Abschalten der Hochspannung noch die Zusatzspannung an der Funkenstrecke.

Bei der Schaltung C liegt die Hochspannung dauernd an der Funkenstrecke, und nur die Zusatzspannung wird zu- und abgeschaltet. Dabei ist noch ein Widerstand R_3 erforderlich, um beim Zuschalten der Zusatzspannung Schwingungen zu vermeiden.

Bei allen drei Schaltungen wird die Stärke einer Funkenentladung im wesentlichen bestimmt durch die Kapazität C und den Widerstand R_2, denn die Kapazität C entlädt sich durch R_2 und die Funkenstrecke, während R_1 so groß ist, daß die direkt aus der Batterie nachgelieferte Elektrizität keine Rolle spielt.

Als Hochspannungsquelle dient eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie von 1000, 1500 oder 2000 Volt, als Zusatzbatterie eine Akkumulatorenbatterie von 240 Volt, die von 2 zu 2 Volt abstufbar war. Kleinere Spannungsstufen konnten noch mit einer Potentiometerschaltung erzielt werden.

Der Nachweis eines Funkenüberganges erfolgte teils mittels Telephon, teils mittels eines Spiegelgalvanometers von etwa 10^{-8} Amp. Empfind-

[1]) Die neuere, kleine Type von Hartmann & Braun.

lichkeit. Bei sämtlichen Messungen wurden außerordentlich schwache Funken verwendet, die auch im verdunkelten Zimmer keinen Lichtschein erkennen ließen und im Telephon nur gerade (teils überhaupt nicht mehr) hörbar waren.

Bei der Zylinderfunkenstrecke ist die Schaltung noch erweitert durch den Glühstromkreis, der aus einer Akkumulatorenbatterie von 4 bis 8 Volt, einem Regulierwiderstand, Amperemeter, Schalter und dem Glühdraht der Funkenstrecke besteht. Der Glühdraht war dabei aus Isolationsgründen immer Niederspannungspol der Funkenstrecke. Die Messungen vollzogen sich so, daß die Zeit, die zwischen Anlegen der Spannung (Umlegen der Wippe) und Funkendurchgang verging, mit der Stoppuhr gemessen wurde.

Sofort nach dem Funkendurchgang wurde die Spannung abgeschaltet und längere Zeit gewartet, bis sie von neuem eingeschaltet wurde.

Bei der Zylinderfunkenstrecke wurde, wenn zwischen je zwei Funken der Draht geglüht werden sollte, nach Abschalten der Spannung der Glühstrom eine gewisse Zeit eingeschaltet, dann bei ausgeschaltetem Glühstrom noch längere Zeit gewartet und dann erst die Spannung wieder angelegt. Dabei blieb die Zusatzspannung während der Ruhepausen stets an der Funkenstrecke liegen.

Bei Schaltung *C* und Zylinderfunkenstrecke durfte die Hochspannung während des Glühens nicht an der Funkenstrecke bleiben, da sonst eine kontinuierliche Entladung durchgegangen wäre. Es mußte also hier so vorgegangen werden: Zuschalten der Zusatzspannung — Verzögerungszeit — Funkendurchgang — Abschalten der Zusatzspannung und der Hochspannung — Einschalten des Glühstroms — Glühzeit — Ausschalten des Glühstroms — erste Ruhepause — Einschalten der Hochspannung — zweite Ruhepause — Zuschalten der Zusatzspannung — und dann dasselbe von neuem.

Um eine große Anzahl von Messungen rascher und mit größerer Gleichmäßigkeit durchführen zu können, wurde eine automatische Registriervorrichtung gebaut. Ohne auf die konstruktiven Einzelheiten näher einzugehen, soll hier nur deren Wirkungsweise kurz angegeben werden. In der Funkenstrecke liegt ein weiterer hoher Widerstand, an dessen Enden im Moment des Funkendurchganges eine Spannung von einigen 10 Volt entsteht, die über eine negative Vorspannung an das Gitter einer Röhre gelegt ist. Der Funke erzeugt also einen momentanen Anodenstrom in der Röhre, der seinerseits ein polarisiertes Relais betätigt. Ein durch das Relais geschlossener Hilfsstrom registriert erstens in einem Chrono-

graphen den Moment des Funkendurchganges, schaltet zweitens die Spannung von der Funkenstrecke ab, schaltet drittens einen kleinen Elektromotor ein, der eine Kontakttrommel langsam (40 bis 100 sec Umdrehungsdauer) dreht. Die Kontakttrommel betätigt in einer bestimmten Stellung den Glühstrom, schaltet ihn nach einer bestimmten Zeit wieder aus, läuft die Ruhezeit über weiter und gelangt schließlich an einen Kontakt, der einen Strom schließt, der den Motor abschaltet, die Spannung wieder an die Funkenstrecke legt und gleichzeitig den Moment des Anlegens der Spannung wieder im Chronographen registriert. Der Kontakttrommelmotor läuft infolge seiner Trägheit noch ein Stückchen weiter, über den ihn ausschaltenden Kontakt hinaus, so daß der neue Funkenübergang alles wieder im alten Zustand findet, und das Spiel wieder von neuem beginnt.

Im Fall der Schaltung *C* ist durch weitere Kontakte an der Kontakttrommel dafür sorgt, daß zuerst die Hochspannung und erst nach einiger Zeit die Zusatzspannung eingeschaltet wird. Die Verzögerungszeiten lassen sich auf dem abgelaufenen Streifen des Chronographen ausmessen.

Da die Steuerung des ganzen Apparates durch die außerordentlich schwachen Funken nicht ganz zuverlässig funktionierte, wurde diese ganz automatische Einrichtung später wieder fallen gelassen und durch eine halbautomatische ersetzt. An Stelle von Röhre und Relais trat einfach ein Taster zum Schließen des ersten Hilfsstroms. Die Beobachtung des Funkens erfolgte wie früher mittels Telephon oder Galvanometer, und im Moment des Funkenüberganges wurde jeweils der Taster gedrückt, wodurch die weiteren Vorgänge (Glühen usw.) automatisch abliefen.

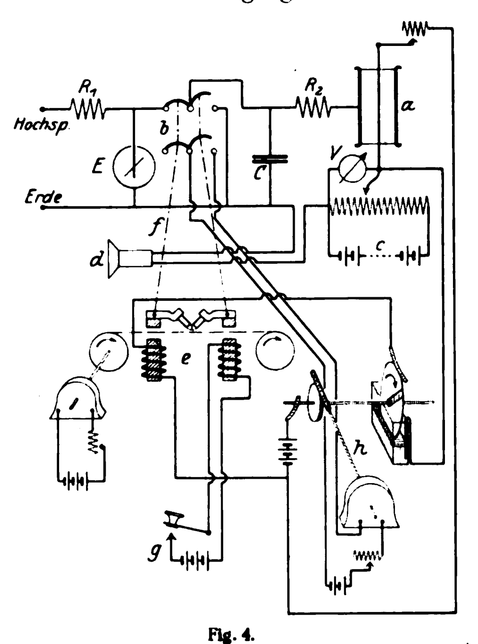
Diese halbautomatische Schaltung, mit der die meisten Messungen ausgeführt sind, zeigt Fig. 4.

Da es sich bei den Verzögerungsmessungen um die Bildung eines statistischen Mittelwertes handelt, mußten unter ein und denselben Bedingungen immer eine größere Anzahl von Messungen gemacht werden. Eine allzu große Anzahl verbot sich jedoch durch den verhältnismäßig großen Zeitaufwand, den jede Einzelmessung infolge der Notwendigkeit des Glühens, der Ruhepause usw. erforderte.

Meistens wurde ein Mittelwert aus 20 bis 40 Einzelmessungen gebildet. Die Zahl der insgesamt gemessenen Verzögerungswerte beträgt nahezu 4000.

3. Das Funkenpotential. Für einwandfreie Verzögerungsmessungen ist ein wichtiges Erfordernis, daß das Funkenpotential so gut wie möglich konstant bleibt. Nun bringt aber jeder Funkenübergang

kleine Veränderungen der Funkenstrecke mit sich, die eine Änderung des Funkenpotentials zur Folge haben können. In erster Linie tritt durch den Funkenübergang eine Polarisation [1]) der Elektroden ein (nur



a) Zylinderfunkenstrecke.
b) Doppelwippe.
c) Zusatzbatterie.
d) Telephonhörer.
e) Chronograph (Doppelschreiber).
f) Zugdrähte zur Wippe.
g) Taster.
h) Zeitrelais.

Fig. 4.

die Kathode ist von Einfluß), die das Funkenpotential erhöht. Als Beispiel einer solchen Erhöhung sei folgende Verzögerungsreihe angeführt:

Tabelle 1.
Zylinderfunkenstrecke; Schaltung B; $R_1 \approx 10^7\,\Omega$.

Spannung V Volt	Verzögerung t sec
2350	3; 15; > 100
2360	5; > 100
2370	3; 5; 13; 28; 55; 45; 61; 13; > 100
2380	2; 7; > 100
2390	0; 1; 0; 0; 2; 2; 2; 2; 1; 3; 9; 5

Man mußte die Spannung oft schon nach zwei Funken um 10 Volt erhöhen, um wieder einen Funken durchzubringen, und erst nach einer Erhöhung der Spannung um 40 Volt erfolgt die Steigerung des Funken-

[1]) Wie schon von vielen Autoren, insbesondere auch von Zuber (l. c.) beobachtet und untersucht.

potentials (kenntlich an dem Steigen der Verzögerungswerte der Tabelle 1) langsamer.

Noch besser als durch Verzögerungsmessungen ließ sich das Ansteigen der Polarisation durch direkte Funkenpotentialmessungen beobachten, die mittels kontinuierlicher Spannungssteigerung unter Benutzung eines Ra-Präparates zur Aufhebung der Verzögerung ausgeführt wurden.

Das Ergebnis zeigt Fig. 5 oben.

Die Funken folgten in Abständen von 60 sec aufeinander. Vor Beginn des Versuchs wurde die Kathode geglüht, und es zeigt sich, daß dann ein einziger Funke genügt, um das Funkenpotential um 18 Volt zu erhöhen, während es nach Durchgang von 10 Funken nur noch um etwa 2 Volt pro Funken steigt.

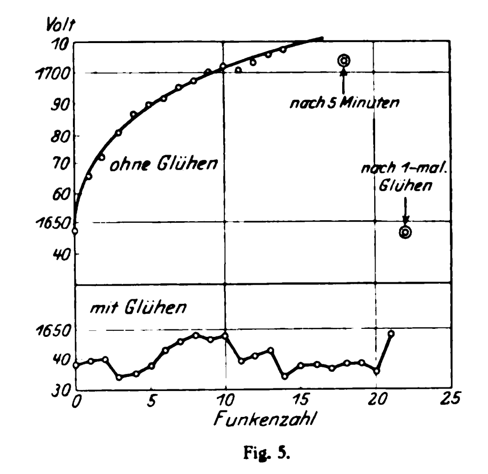


Fig. 5.

Die Polarisation der Funkenstrecke konnte durch Glühen der Kathode (Gelbglut, Dauer etwa 10 sec) vollständig beseitigt werden, wie aus dem letzten Meßpunkt der Fig. 5 hervorgeht.

Um für die Verzögerungsmessungen von der Polarisation unabhängig zu werden, wurde bei den Zylinderelektroden die Kathode nach jedem Funken geglüht. Aber auch dann war bei Zylinderelektroden keine Konstanz des Funkenpotentials zu erreichen. Es zeigten sich jetzt noch ziemlich unregelmäßige Schwankungen, die oft mehrere Volt für einen einzigen Funken ausmachten und bei allen Schaltungen sowohl mit als ohne Bestrahlung auftraten.

Fig. 5 zeigt in ihrem unteren Teil solche Schwankungen des Funkenpotentials bei einer Reihe aufeinanderfolgender Funken, wobei zwischen je zwei Funken die Kathode geglüht wurde.

Die unregelmäßigen Schwankungen sind wohl verursacht durch Lageänderungen der Glühkathode, die diese durch das Ausdehnen und Wiederzusammenziehen beim Glühen in unregelmäßiger Weise erfährt. Darauf deutet vor allem auch hin, daß die Meßreihe ohne Glühen kleinere Schwankungen aufweist, obwohl hier durch den von Funke zu

Funke sicher nicht regelmäßig veränderlichen Polarisationszuwachs doch viel eher eine Unregelmäßigkeit zu erwarten wäre.

Durch die unregelmäßigen Schwankungen des Funkenpotentials sind die Verzögerungsmessungen, hauptsächlich bei kleineren Überspannungen, mit einer großen Unsicherheit behaftet, und so ist es auch nicht zu verwundern, daß mit der Zylinderelektrodenanordnung sich keine Reproduzierarbeit der Verzögerungsmittelwerte erzielen ließ.

Wesentlich günstiger verhält sich das Funkenpotential bei der Funkenstrecke mit Plattenelektroden. Die Polarisation läßt sich zwar bei dieser Anordnung nicht beseitigen, aber sie ist wesentlich geringer als bei den Zylinderelektroden (wohl infolge der kleineren Stromdichte an der Kathode). Der Anstieg des Funkenpotentials ist rascher bei starken Funken (hohe Überspannung) als bei schwachen. Im Verlauf eines Tages geht das Funkenpotential immer auf seinen Anfangswert zurück. Von dem Polarisationsanstieg des Funkenpotentials mögen folgende Meßreihen ein Bild geben:

Tabelle 2.

Plattenelektroden; Schaltung B; $R_1 \approx 10^6$; $R_2 \approx 10^9\ \Omega$.

Funkenpotential $V_F = 1226$ Volt.

30 Funken mit	$V = 1230$ Volt,	$V_F = 1226$ Volt,
30 Funken mit	$V = 1235$ Volt,	$V_F = 1228$ Volt.
30 Funken mit	$V = 1244$ Volt,	$V_F = 1229$ Volt,
20 Funken mit	$V = 1263$ Volt,	$V_F = 1232$ Volt.

Bei Anwendnng von Strahlung ist der Anstieg noch wesentlich geringer. Ein Fallen des Funkenpotentials wurde nie beobachtet.

Die polarisationsfreien Anfangswerte des Funkenpotentials blieben immer längere Zeiträume gut reproduzierbar. Die Anfangswerte verschiedener, innerhalb vier Wochen ausgeführter Meßreihen waren z. B.:

1226, 1229, 1227, 1226, 1227, 1227, 1226, 1227, 1224 Volt.

Mit und ohne Strahlung ergab sich das Funkenpotential genau gleich.

Infolge dieses konstanten Verhaltens des Funkenpotentials sind die Verzögerungsmessungen mit der Plattenfunkenstrecke trotz der Unmöglichkeit der Beseitigung der Polarisation sehr viel zuverlässiger als die mit der Zylinderfunkenstrecke und wurden daher auch allein für die endgültigen Ergebnisse verwertet.

4. Die statistische Verteilung der Verzögerungszeiten. Werden unter ein und denselben Bedingungen (insbesondere mit gleicher Spannung und gleicher Ionisation) eine große Anzahl von Verzögerungs-

messungen gemacht, so erhält man alle möglichen verschiedenen Werte für die Verzögerungszeiten, die nach einer bestimmten Gesetzmäßigkeit statistisch verteilt sind.

Die ersten und bis zu dieser Arbeit einzigen Messungen einer derartigen Verteilung sind die von Zuber[1]), der unter geeigneten Versuchsbedingungen für die Verteilung eine Funktion von der Art

$$n_t = k \cdot e^{-kt}$$

fand. Dabei ist $n_t\,dt$ der Bruchteil sämtlicher Verzögerungswerte, der zwischen die Grenzen t und $t + dt$ fällt. k ist eine im wesentlichen noch von Spannung und Ionisation, dann natürlich auch noch von der Art des Gases, dem Druck usw. abhängige Konstante.

Die geeigneten Versuchsbedingungen zur Verwirklichung dieser Verteilungsfunktion bestanden insbesondere darin, daß vor jedem Funken genügend lange gewartet werden mußte, um jede Beeinflussung durch den vorhergehenden Funken zu vermeiden.

M. v. Laue[1]) hat dann gezeigt, daß eine derartige Verteilungsfunktion schon mit ganz allgemeinen Annahmen, die noch keinerlei spezialisierte physikalische Vorstellungen enthalten, sich theoretisch begründen läßt. Die notwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten dieser Verteilungsfunktion ist nämlich die, daß vom Moment des Spannungsanlegens ab eine Wahrscheinlichkeit $W\,dt$ für einen Funkenübergang im Zeitelement dt existiert, die von der seit dem Anlegen der Spannung verstrichenen Zeit unabhängig ist.

Der experimentelle Nachweis einer Verteilungsfunktion von der Form $n_t = k \cdot e^{-kt}$ liefert damit gleichzeitig ein Kriterium für die Gültigkeit obiger Annahme, bzw. zeigt jede andersartige Verteilungsfunktion, daß die oben erwähnte Wahrscheinlichkeit nicht zeitlich konstant ist.

Eine zeitliche Veränderlichkeit dieser Wahrscheinlichkeit ist insbesondere in zwei Fällen zu erwarten:

Einmal dadurch, daß die Pause seit dem vorhergehenden Funken nicht lang genug war, um das durch den Funken gestörte Ionengleichgewicht wieder herzustellen (bzw. auch andere durch den Funken verursachte Störungen genügend abklingen zu lassen), andererseits dadurch, daß beim Anlegen der Spannung, wie in Abschnitt 1 näher ausgeführt wurde, eine gewisse Zeit hindurch sowohl die Spannung als auch die Ionisation zeitlich veränderlich sind.

---

[1]) l. c.

Der erste Einfluß spielte bei den Messungen von Zuber eine große Rolle. Er erhielt bei zu kurzen Ruhepausen eine charakteristisch andersartige Verteilungsfunktion und erst bei genügender Verlängerung der Ruhepausen die Verteilung $n_t = k \cdot e^{-kt}$. Der zweite Einfluß scheint seine Messungen nicht gestört zu haben.

Ich habe gerade diesen zweiten Einfluß näher untersucht, da meine ersten Messungen, die mit einem verhältnismäßig langsamen Spannungsanstieg ausgeführt waren, stark unter diesen Störungen zu leiden hatten. Das Auftreten der Verteilung $n_t = k \cdot e^{-kt}$ bei genügend raschem Spannungsanstieg zeigte dann, daß bei diesem raschen Spannungsanstieg die durch den Spannungsanstieg verursachten Störungen wegfielen oder, vorsichtiger ausgedrückt, keinen nennenswerten Einfluß mehr auf die Verteilungsfunktion ausübten.

Als Kriterium für das Bestehen einer Verteilung von der Form

$$n_t = k \cdot e^{-kt}$$

benutze ich, ebenso wie Zuber[1]), die Tatsache, daß in diesem Falle $\log n_t^\infty$ eine lineare Funkion von t sein muß, wobei

$$n_t^\infty = \int_t^\infty n_t \, dt$$

derjenige Bruchteil sämtlicher Verzögerungswerte ist, der alle Verzögerungswerte $> t$ umfaßt.

Zur Veranschaulichung des Einflusses des Spannungsanstieges auf die Verteilungsfunktion sei zunächst eine Zusammenstellung von Meßreihen gegeben, die mit Schaltung B unter sonst ganz gleichen Bedingungen erhalten wurden, während nur der Widerstand R_1 stark verschiedene Werte erhielt.

Man erkennt ohne weiteres den charakteristischen Unterschied in der Verteilung, insbesondere zwischen der letzten und den drei vorhergehenden Spalten. Quantitativ noch deutlicher tritt der Unterschied hervor, wenn man für alle vier Meßreihen $\log n_t^\infty$ in Funktion von t aufträgt (Fig. 6).

Während die drei Kurven für 10^7, 10^8 und $10^9\,\Omega$ stark nach unten konvexe Linienzüge bilden, zeigt die Kurve für $10^6\,\Omega$ eine sehr gute Annäherung an die Gerade, die in Anbetracht der nicht sehr hohen Zahl von Einzelwerten (es waren allerdings 70 und nicht, wie in der Tabelle der Übersichtlichkeit halber gezeichnet, nur 35) sogar als zufällig gut bezeichnet werden muß.

---

[1]) l. c.

Tabelle 3.

Aus den Meßreihen H, I und K.

Zylinderelektoden; Schaltung B; Druck $p = 145$ mm;
Glühzeit 15 sec; Ruhezeit 75 sec; $R_2 \approx 10^7\ \Omega$.
Überspannung $\Delta V = 20$ Volt: ohne Strahlung.

Verteilung der Verzögerungswerte t	$R_1 = 10^9$	10^8	10^7	$10^6\ \Omega$
	Aufladezeit T bis zum Funkenpotential			
	20	2	0,2	0,02 sec
0— 5 sec			II	IIIIIIIIIIIIIII
5—10		II	II	IIIIIIIIII
10—15		IIIII	IIIIIIIIII	IIIII
15—20		IIIII	IIIIIIIIIIIII	II
20—25		IIIIIIIIIIII	IIIIIII	II
25—30		IIIIIII	IIII	
30—35	IIIII	IIIII		
35—40	IIIIII	I		
40—45	IIIIIIII			
45—50	IIII			
50—55	IIIIIII			
55—60				
> 60				
Mittlere Verzögerung $\bar{t}$	42	22	16	7 sec

Kleinere Werte für R_1 konnten nicht genommen werden, da bei $R_1 = 10^5\ \Omega$ schon Schwingungen befürchtet werden mußten. Es wurden in allen weiteren Messungen für R_1 bei Schaltung B Werte von der Größenordnung $10^6\ \Omega$ gewählt.

Schaltung A und Schaltung C (die ja ohne weiteres einen raschen Spannungsanstieg liefern) gaben dieselben Ergebnisse wie Schaltung B mit niederen R_1, d. h. auch eine Verteilung von der Form $n_t = k \cdot e^{-kt}$.

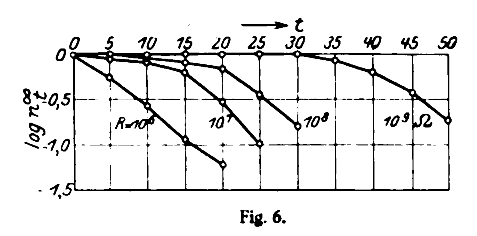


Fig. 6.

Zwischen Schaltung A und Schaltung C zeigte sich kein Unterschied. Es erwies sich also als gleichgültig, ob in den Ruhepausen eine niedere oder hohe (natürlich unter dem Funkenpotential liegende) Spannung an der Funkenstrecke lag.

Es mögen nun noch einige willkürlich herausgegriffene Meßreihen angeführt sein, um die Erfüllung der exponentiellen Verteilung bei verschiedenen Funkenstrecken, verschiedenen Überspannnngen und mit und ohne Bestrahlung zu zeigen.

Zylinderelektroden; Schaltung C; $R_1 \approx 10^6\,\Omega$
$R_2 \approx 10^6$—$10^7\,\Omega$
$R_3 \approx 10^6$—$10^7\,\Omega$
Druck $p = 145$ mm.
Funkenpotential $V_F = 2240$ Volt: ohne Strahlung.
Für jede Spannung 30 Verzögerungswerte.

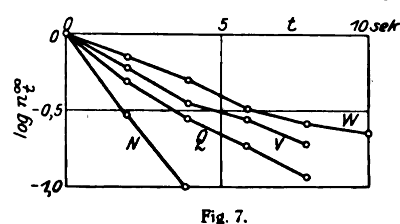


Fig. 7.

Überspannung: Reihe N: 73 Volt
„ Q: 42 „
„ V: 20 „
„ W: 8 „

Plattenelektroden; Schaltung B; $R_1 \approx 10^6\,\Omega$
$R_2 \approx 10^9\,\Omega$
Ruhepause 45 sec; Druck $p = 74{,}0$ mm.
Funkenpotential $V_F = 1226$ Volt: ohne Strahlung,
je 30 Verzögerungswerte.

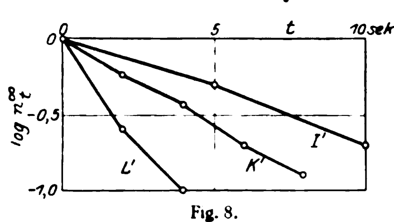


Fig. 8.

Überspannung: Reihe I': 5 Volt
„ K': 11 „
„ L': 23 „

Plattenelektroden; Schaltung B; $R_1 \approx 10^6\,\Omega$
$R_2 \approx 10^9\,\Omega$
Ruhepause 45 sec; Druck $p = 74{,}0$ mm.
Funkenpotential $V_F = 1227$ Volt.
mit Strahlung (0,5 mg Ra in 158 cm Abstand),
je 20 Verzögerungswerte.

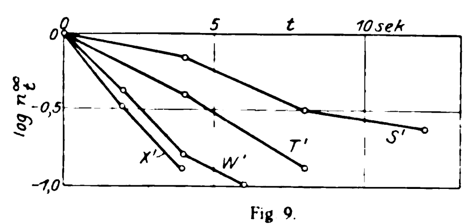


Fig 9.

Überspannung: Reihe S': 3 Volt
„ T': 5 „
„ W': 7 „
„ X': 14.5 „

In allen Fällen zeigen die Linienzüge eine gute Annäherung an die Gerade. Die unregelmäßigen Abweichungen sind nicht zu verwundern, da bei der Aufzeichnung einer statistischen Verteilung aus nur 30 Einzelmessungen eine bessere Annäherung gar nicht zu erwarten ist.

Insgesamt läßt sich also aus den Verteilungsmessungen ersehen, daß bei genügend großen Ruhepausen vor jedem Funken, und bei genügend raschem Spannungsanstieg eine statistische Verteilung der Verzögerungswerte auftritt, die mit weitgehender Annäherung der Beziehung

$$n_t = k \cdot e^{-kt}$$

folgt.

Und zwar tritt diese Verteilung auf bei so verschiedenen Bedingungen, wie sie z. B. Platten- und Zylinderfunkenstrecken bilden, ferner bei allen möglichen Werten von Überspannung und Ionisation. Es scheint sich also hierbei um eine ziemlich allgemeine und grundlegende Eigenschaft der Funkenverzögerung zu handeln. Dies geht auch daraus hervor, daß die Verteilung hier bei einem Druck von 145 bzw. 74 mm Hg gemessen wurde, während Zuber dieselbe Verteilung bei einem Druck von 3 mm fand, also in einem Druckgebiet, in dem die ganzen Entladungserscheinungen schon einen wesentlich anderen Charakter tragen.

Auf die entgegenstehenden Ergebnisse der Hillerschen Arbeit soll erst in Abschnitt „Ionisation“ näher eingegangen werden.

5. **Mittlere Verzögerung und Überspannung.** Der statistische Mittelwert aus unter denselben Bedingungen aufgenommenen Verzögerungszeiten, die mittlere Verzögerung, wird bei gegebenem Zustand der Funkenstrecke und des Gases noch abhängen von der Überspannung und der Ionisation. Bei der Überspannung Null ist die mittlere Verzögerung (nach Definition des Funkenpotentials) unendlich, und es ist zu erwarten, daß sie mit steigender Überspannung dauernd fällt und sich dabei asymptotisch der Null oder mindestens einem gewissen kleinen Grenzwert nähert.

Diesen Verlauf zeigen auch tatsächlich alle Kurven, die zur Ermittlung der Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der Überspannung aufgenommen wurden. Da die mittlere Verzögerung bei der Zylinderfunkenstrecke sehr schlecht reproduzierbar war, und die Aufnahme einer Überspannungs-Verzögerungskurve oft über mehrere Tage sich erstreckende Meßreihen erforderte, sollen hier nur die Ergebnisse mit Plattenelektroden angeführt werden, bei denen sich innerhalb einiger Tage eine befriedigende Reproduzierbarkeit der mittleren Verzögerung



zeigte. Übrigens sind die Ergebnisse bei den Zylinderelektroden qualitativ ganz ähnlich.

In den nachfolgenden Tabellen sind die gemessenen Kurvenpunkte eingetragen und in Fig. 10 und 11 graphisch aufgezeichnet.

Tabelle 4.

Plattenelektroden; Schaltung B; $R_1 \approx 10^6\,\Omega$
$R_2 \approx 10^9\,\Omega$
Ruhepause 45 sec.
Druck $p = 74{,}0$ mm.
Funkenpotential $V_F = 1226$ Volt,
je 20 bis 40 Verzögerungswerte für einen Kurvenpunkt.

1. Ohne Strahlung.

ΔV (Volt)	$\bar{t}$ (sec)	ΔV (Volt)	$\bar{t}$ (sec)
4	8,27	15,5	3,02
5	6,09	23	1,57
8	3,83	32,5	1,25
11	3,68	55	0,62

Vier Wochen später mit derselben Anordnung (dazwischen zahlreiche Meßreihen):

ΔV	$\bar{t}$
5	6,94
16,5	3,21
42,5	1,11

Um ein Bild davon zu geben, wie in der Tabelle die Mittelwerte $\bar{t}$ aus den Einzelmessungen entstehen, sollen für einige Werte die ganzen zugehörigen Meßreihen aufgeführt werden:

Reihe E' (19. Februar 1925).

$\Delta V = 4$ Volt.

$t =$ 8,0, 3,5, 2,8, 3,0, 4,8, 2,6, 1,0, 22,0, 8,5, 1,2,
10,8, 0,8, 9,4, 7,2, 3,0, 27,2, 4,2, 17,0, 27,0, 0,2,
7,0, 2,4, 5,6, 11,0, 0,0, 23,2, 4,0, 2,6, 6,2, 22,0 sec.

Mittel: 8,27 sec.

Reihe I' (20. Februar 1925).

$\Delta V = 5$ Volt.

$t =$ 0,8, 1,4, 8,0, 6,8, 9,8, 0,2, 11,0, 8,6, 3,0, 1,8,
13,2, 11,2, 4,6, 10,0, 0,6, 2,6, 0,6, 6,0, 2,8, 7,2,
1,4, 15,0, 9,0, 0,4, 13,0, 8,8, 4,0, 0,4, 19,0, 1,4 sec.

Mittel: 6,09 sec.

Reihe F' (19. Februar 1925).
$\Delta V = 8$ Volt.

t = 6,2, 0,4, 5,4, 0,2, 0,8, 1,2, 4,0, 0,4, 0,0, 6,2,
1,2, 0,4, 8,0, 7,2, 4,8, 0,0, 2,2, 0,6, 10,2, 1,0,
3,8, 6,8, 7,0, 0,4, 2,4, 0,0, 27,0, 3,2, 0,2 sec.
Mittel: 3,83 sec.

Reihe L' (20. Februar 1925).
$\Delta V = 23$ Volt.

t = 0,8, 0,0, 0,2, 2,2, 0,6, 1,0, 2,4, 0,2, 2,8, 0,0,
0,2, 1,6, 4,6, 0,4, 1,2, 0,2, 1,2, 11,0, 0,8, 0,0 sec.
Mittel: 1,57 sec.

2. Mit Strahlung.

a) 0,5 mg Ra in 158 cm Abstand.

ΔV	$\bar{t}$
3	6,71
4	4,63
5	4,18
6	2,52
7	2,54
14,5	1,99
28,5	0,85
57,5	0,44

b) 0,5 mg Ra in 71 cm Abstand

ΔV	$\bar{t}$
3,5	2,28
6	1,11
8	1,17
13	0,56
19	0,42
47	0,31

c) 5,0 mg Ra in 158 cm Abstand

ΔV	$\bar{t}$
4	1,68
6,5	0,74
8,5	0,61
13,5	0,30
27	0,15

Tabelle 5.

1.

ΔV	$\bar{t}$	$(\Delta V . \bar{t})$
5	6,0	30
10	3,8	38
15	2,7	40^{5}
20	2,0	40
30	1,25	37^{5}
40	0,9	36
50	0,6	30
		Mittel: 36

2 a.

ΔV	$\bar{t}$	$(\Delta V . \bar{t})$
5	3,9	19,5
10	2,5	25
15	1,8	27
20	1,4	28
30	0,8	24
40	0,6	24
50	0,45	22,5
		Mittel: 24

2 b.

ΔV	$\bar{t}$	$(\Delta V . \bar{t})$
5	1,5	7,5
10	0,75	7,5
15	0,5	7,5
20	0,4	8
30	0,3	9
		Mittel: 7,9

2 c.

ΔV	$\bar{t}$	$(\Delta V . \bar{t})$
5	1,25	6,2
10	0,4	4,0
15	0,25	3,8
20	0,2	4,0
30	0,15	4,5
		Mittel: 4,5

Man erkennt, daß trotz einer gewissen Streuung die Kurven eine eindeutige Gestalt erhalten, und zwar bei künstlich verstärkter Ionisation eine ganz ähnliche wie bei natürlicher Ionisation, nur mit entsprechend zusammengedrückten Ordinaten. Es ist aus Fig. 10 zu sehen, daß über die Zeitdauer von vier Wochen die mittlere Verzögerung sich als nicht

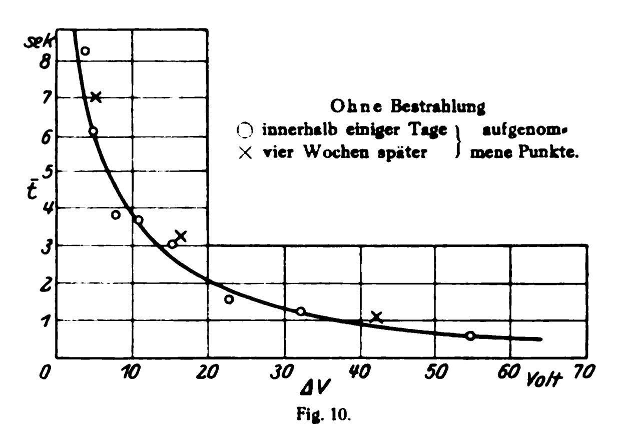


Fig. 10.

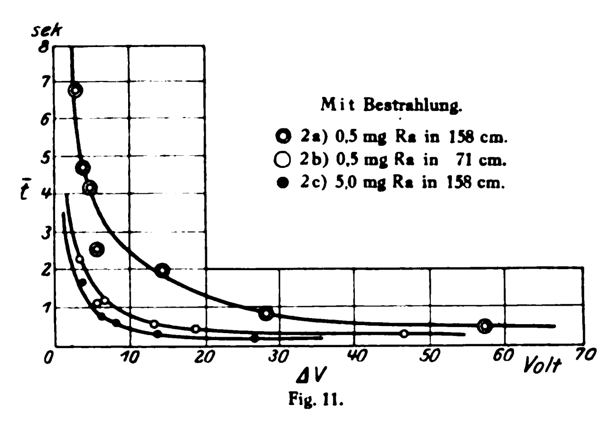


Fig. 11.

ganz reproduzierbar erwies, sondern bei denselben Überspannungen allgemein etwas höher lag als bei den früheren Messungen. Es dürfte dies wohl seinen Grund in einer dauernden Veränderung der Elektroden durch die zahlreichen in der Zwischenzeit übergegangenen Funken haben.

Um zu überblicken, welcher Funktion die Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der Überspannung ungefähr folgt, sind in den nächsten Tabellen einige aufeinanderfolgende ΔV- und $\bar{t}$-Werte zusammengestellt, die aus den nach Augenmaß durch die Meßpunkte gelegten Kurven ab-

gelesen sind, sowie jeweils das Produkt $(\Delta V.\bar{t})$. Dieses Produkt müßte für jede Kurve konstant sein, wenn die Abhängigkeit von der Form

$$\bar{t} = \frac{C}{\Delta V}$$

wäre.

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß das Produkt $(\Delta V.\bar{t})$ Neigung zur Konstanz zeigt, wenn auch gewisse systematische Abweichungen nicht zu verkennen sind. Bei der Kurve 1 schwankt z. B. dieses Produkt zwischen den Extremwerten 30 und 40,5, während sich die Überspannung und die mittlere Verzögerung im Verhältnis 1 : 10 ändern. Die systematischen Abweichungen von der Konstanz liegen bei den Kurven 1 und 2a (niedere Ionisation) gerade in umgekehrter Richtung wie bei den Kurven 2b und 2c (höhere Ionisation). Bei ersteren sind nämlich die mittleren Verzögerungen in der Mitte der Kurve verhältnismäßig zu groß, bei den letzteren verhältnismäßig zu klein. Bei den Kurven 2b) und 2c) ist allerdings auch die Genauigkeit der Produktwerte infolge der sehr kleinen Verzögerungswerte kaum ausreichend, um überhaupt die Realität der Abweichungen zu beweisen.

Insgesamt läßt sich sagen, daß in grober Näherung die Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der Überspannung in allen Fällen eine reziproke ist.

6. Mittlere Verzögerung und Ionisation. Wie schon aus dem vorhergehenden Abschnitt hervorgeht, ist eine Reihe von Messungen mit künstlich erhöhter Ionisation der Funkenstrecke ausgeführt worden. Zur künstlichen Ionisation diente die β- und γ-Strahlung eines radioaktiven Präparats von 0,5 bzw. 5,0 mg Radiummetall-Äquivalent.

Es zeigte sich, daß in sämtlichen Fällen schon durch das 0,5 mg-Präparat in unmittelbarer Nähe der Funkenstrecke (Abstand 6 cm) jede Verzögerung praktisch aufgehoben, d. h. auf einen mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht mehr meßbaren Wert herabgedrückt wurde.

Der direkte Widerspruch dieses Ergebnisses mit den Ergebnissen von Hiller sowie auch die Widersprüche früherer Ergebnisse, z. B. der statistischen Verteilung, machten eine eingehende Nachprüfung der Hillerschen Messungen nötig, und zwar mit der noch bestehenden, bei jenen Messungen seinerzeit verwendeten Apparatur.

Diese enthielt eine Kugelfunkenstrecke, deren Kugeln einen Durchmesser von 20 mm und einen kleinsten Abstand von 2 mm hatten. Ihr Abstand von der Glaswand betrug nur 10 mm, so daß die Funkenstrecke Störungen durch Aufladung der Glaswand außerordentlich ausgesetzt war.



Mit dieser Kugelfunkenstrecke zeigten sich genau die Ergebnisse, die Hiller auch gefunden hatte: Verhältnismäßig große, statistisch relativ wenig gestreute Verzögerungswerte, die selbst durch starke Bestrahlung kaum beeinflußt werden.

Ich änderte dann die Funkenstrecke dadurch ab, daß die Kugeln von einem Messingkäfig zum elektrischen Schutz umgeben wurden, der mit einer der Kugeln leitend verbunden war und größere Öffnungen zur Ermöglichung der Luftzirkulation erhielt. An den übrigen Abmessungen der Funkenstrecke wurde nichts geändert.

Sobald die abgeänderte Funkenstrecke benutzt wurde, fielen die Ergebnisse ganz anders aus, in voller Übereinstimmung mit den Zuberschen und meinen Resultaten. Die Verzögerungszeiten gingen nämlich unter sonst gleichen Bedingungen von der Größenordnung einiger Minuten auf die Größenordnung von 10 Sekunden zurück und wurden durch ein Präparat von 5 mg Radiummetall-Äquivalent in der Nähe der Funkenstrecke vollständig aufgehoben (während bei Hiller selbst 36 mg Ra kaum einen merkbaren Einfluß ausübten).

Nachdem so die noch vorhandenen Widersprüche restlos aufgeklärt sind, soll nun die Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der äußeren Ionisation aus meinen Ergebnissen mit Plattenelektroden diskutiert werden. Während eine genügend starke Strahlung eine praktische Aufhebung aller Verzögerungen zur Folge hatte, lieferte eine schwächere Strahlung eine mehr oder weniger starke Herabsetzung der Verzögerungszeiten, wie dies schon aus den Fig. 10 und 11 und den zugehörigen Tabellen hervorgeht.

Zuber hatte für die Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der äußeren Ionisation bei konstanter Überspannung gefunden, daß mit einer gewissen Annäherung die mittlere Verzögerung der äußeren Ionisation umgekehrt proportional ist. Nun ist natürlich für die Verzögerung nicht nur die äußere Ionisation, sondern die Gesamtionisation gleich natürliche Ionisation plus äußere Ionisation maßgebend. Es soll deshalb hier untersucht werden, ob und mit welcher Annäherung zwischen der äußeren Ionisation und der reziproken Verzögerungszeit eine lineare Beziehung besteht. Statt dies nun für eine Reihe von Überspannungen zu prüfen, sollen hier gleich die ganzen Überspannungs-Verzögerungskurven miteinander verglichen werden, indem statt der reziproken Verzögerungszeit bei einer Überspannung die reziproken Produkte $(\Delta V . \bar{t})$, gemittelt über eine ganze Kurve, eingesetzt werden. Die äußere Ionisation I_a soll dabei einfach durch die mg Ra, dividiert durch das Quadrat

des Abstandes, in Metern gemessen werden. Man erhält so aus den Tabellen folgende Zusammenstellung:

Tabelle 6.

	I_a mg Ra/m²	$\Delta V.\bar{t}$ Volt/sec	$\frac{1}{\Delta V.\bar{t}}$
1. Ohne Ra	0,0	36	0,028
2a. 0,5 mg Ra in 1,58 m	0,2	24	0,042
2b. 0,5 mg Ra in 0,71 m	1,0	7,9	0,126
2c. 5,0 mg Ra in 1,58 m	2,0	4,5	0,222

In Fig. 12 ist $\frac{1}{\Delta V.\bar{t}}$ in Funktion von I_a aufgetragen.

Die vier Punkte liegen vollständig auf einer Geraden mit einer Genauigkeit, die in Anbetracht der wenig exakten Erfüllung des Reziprozitätsgesetzes in den einzelnen Kurven wohl als zufällig gut bezeichnet

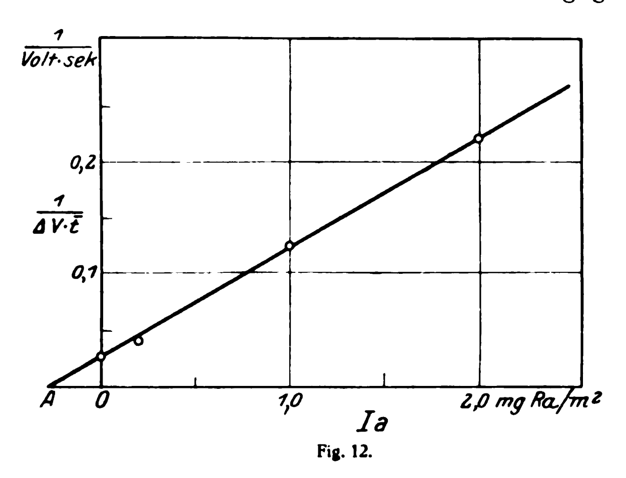


Fig. 12.

werden muß. Immerhin ist zu beachten, daß jedem Punkt der Fig. 12 200 bis 300 Einzelmessungen (sämtliche Messungen für eine ganze $\Delta V - \bar{t}$-Kurve) zugrunde liegen.

Deutet man die Strecke $A\,O$ der Fig. 12 als die natürliche, ohne äußere Bestrahlung vorhandene Ionisation, so erhält man das naheliegende Ergebnis, daß die mittlere Verzögerung der gesamten Ionisation der Funkenstrecke umgekehrt proportional ist. Die Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der Überspannung und von der Ionisation läßt sich daher in erster Annäherung in das einfache Gesetz zusammenfassen:

Das Produkt aus mittlerer Verzögerung, Überspannung und gesamter Ionisation der Funkenstrecke ist für einen gegebenen Zustand der Funkenstrecke und des Gases konstant.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse. 1. Es wurden die Bedingungen untersucht, unter denen gut definierte Ergebnisse für die Verzögerungszeit, die zwischen Anlegen einer Spannung und Übergang eines Funkens verstreicht, gefunden werden. Diese Bedingungen bestehen außer in genügend schwachen und in genügend lang auseinander liegenden Funken besonders darin, daß der Anstieg der Spannung genügend rasch erfolgt.

2. Die statistische Verteilung der Verzögerungswerte wird bestimmt und bei verschiedenen Elektrodenanordnungen, verschiedenen Überspannungen und verschiedenen Ionisationen (bei Erfüllung der unter 1. angeführten Bedingungen) in Übereinstimmung mit der Beziehung

$$n_t = k \cdot e^{-kt}$$

gefunden, die erstmals von Zuber (l. c.) für ein wesentlich niedrigeres Druckgebiet nachgewiesen wurde.

3. Die Mittelwerte aus den statistisch verteilten Verzögerungszeiten zeigen eine Abhängigkeit von Überspannung und Ionisation, die sich näherungsweise durch das Gesetz ausdrücken läßt:

Das Produkt aus mittlerer Verzögerung, Überspannung und gesamter Ionisation ist für einen gegebenen Zustand der Funkenstrecke und des Gases konstant.

4. Der direkte Widerspruch zwischen diesem Gesetz und den Ergebnissen von Hiller (l. c.) wurde durch den Nachweis einer fehlerhaften Versuchsanordnung bei den Hillerschen Messungen aufgeklärt.

Ich möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Professor Regener für die zahlreichen von ihm erhaltenen Anregungen meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Mein weiterer Dank gebührt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, insbesondere ihrem Elektrophysikausschuß, der die Arbeit materiell unterstützt hat.

Stuttgart, Physik. Institut der Techn. Hochschule, Februar 1926.

Zur Lichtabsorption in verfärbten Alkalihalogeniden.

Von **W. Flechsig** in Göttingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 19. Februar 1926.)

1. Es werden durch Röntgenlicht verfärbte, meist aus dem Schmelzfluß hergestellte Kristalle untersucht. — 2. Für NaCl wird das für Zimmertemperatur bekannte Absorptionsspektrum für — 180° und + 90° gemessen (Fig. 2). — 3. Lichtelektrisch wirksames Licht ruft bei — 180° die gleiche Änderung des Spektrums hervor, wie bei Zimmertemperatur: Die Kurve des „erregten" Kristalles ist im Maximum erniedrigt und erstreckt sich weiter nach längeren Wellen (Fig. 3). — 4. Das Absorptionsspektrum bei — 180° wird für NaBr, KCl, RbCl und KBr mit dem bei Zimmertemperatur verglichen (Fig. 4 und Tabelle 3). — 5. Tabelle 1 und 2 sowie Fig. 5 zeigen, daß Wärmebewegung, Erregung und Gitterfehler das Absorptionsspektrum in gleicher Weise beeinflussen. Man kann daher durch Abkühlung den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektra nur ermitteln, wenn man möglichst fehlerfreie Kristallindividuen mit unerregten Absorptionszentren verwendet.

§ 1. Zusammenfassende Übersicht. Gudden und Pohl haben kürzlich die lichtelektrische Leitung bei — 180° untersucht, und zwar an natürlichem NaCl, das durch Röntgenlicht gelb verfärbt[1]) worden war. Sie finden, daß die selektive spektrale Verteilungskurve, die man bei gleicher auffallender Lichtenergie beobachtet, auch bei der tiefen Temperatur erhalten bleibt. Nur werden die Kurven durch Abkühlung der Kristalle spitzer und schmäler, und ihr Maximum wird zu kürzeren Wellen verschoben[2]).

Für Zimmertemperatur ist erwiesen, daß die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Ströme mit dem Gange einer selektiven quantenhaften Lichtabsorption zusammenfällt[3]). Daraus ergab sich die Frage, ob der Gang der lichtelektrischen Leitung mit der Temperatur ebenfalls optisch zu deuten war, ob es sich dabei um eine Verschmälerung und Verschiebung der selektiven Lichtabsorptionskurve handelte. Das ist von vornherein keineswegs selbstverständlich. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß zu einer Änderung der optischen Absorptionsverteilung ein direkter Einfluß der Temperatur auf die Abtrennung, auf die Weiterleitung der Elektronen hinzukommt.

Ein Einfluß der Temperatur auf die Weiterleitung wird für alle Wellenlängen der gleiche sein. Ein Einfluß auf die Abtrennung der

[1]) G. Holzknecht, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 25, 1902.
[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 249, 1925.
[3]) Z. Gyulai, ebenda **31**, 103, **33**, 251, 1925.



Elektronen wird sich bei sinkender Temperatur in einer Benachteiligung der langen Wellen mit kleinem $h\nu$ bemerkbar machen. Die erwähnten Versuche von Gudden und Pohl hatten nun ergeben, daß bei — 180° die lichtelektrische Leitung nicht nur bei langen, sondern auch bei kurzen Wellen verkleinert wird, während das Maximum stärker hervortritt und die Verteilungskurven bei — 180° und bei Zimmertemperatur angenähert flächengleich sind.

Damit war zwar sehr wahrscheinlich gemacht, daß es sich bei — 180° nur um eine Verschmälerung des optischen Absorptionsbandes handelt. Trotzdem erschien es notwendig, diese Auffassung durch direkte Absorptionsmessungen bei — 180° experimentell zu prüfen. Das geschieht im § 3 mit dem Ergebnis, daß in der Tat bei — 180° noch keine Abweichungen zwischen elektrischer und optischer Verteilungskurve erkennbar sind[1]). Sie sind, wenn überhaupt vorhanden, wenigstens so klein, daß zu ihrem Nachweis gleichzeitig optische und elektrische Messungen an demselben Kristallstück ausgeführt werden müßten. Von dieser Verfeinerung der Messungen ist hier Abstand genommen, da Gudden und Pohl die Frage eventueller Abweichungen zwischen optischer und elektrischer Verteilungskurve zunächst qualitativ bei noch tieferer Temperatur (— 253°) zur Entscheidung bringen wollen.

Weiter hatten Gudden und Pohl festgestellt, daß der von ihnen als „Erregung“ bezeichnete Vorgang auch bei — 180° erhalten bleibt. Unter Erregung verstehen sie die Tatsache, daß die Einwirkung lichtelektrisch wirksamen Lichtes die Absorptionskurve insbesondere in Richtung längerer Wellen erweitert, während das Maximum erniedrigt wird.

§ 4 bringt den Nachweis, daß die „Erregung“ bei — 180° sich auf optischem Wege nicht minder deutlich zeigen läßt wie auf elektrischem.

Bei diesem weitgehenden Parallelismus der optischen und der elektrischen Methode erschien es aussichtsreich, nunmehr auch die optische zur Erweiterung des Beobachtungsmaterials zu benutzen. Das geschieht in § 5 durch Messungen an mit Röntgenlicht verfärbten Kristallen von NaBr, KCl, RbCl und KBr.

Schließlich stellt § 6 die wichtigsten Zahlen über die optischen Absorptionskurven der verschiedenen Kristalle zusammen und behandelt kurz die Frage, inwieweit Kristallfehler und Erregung im gleichen Sinne wie eine Temperaturerhöhung wirken.

---

[1]) Selbstverständlich abgesehen von der geringen Verschiebung beider Kurven, die durch den quantenhaften Charakter der Absorption bedingt wird, bei — 180° aber noch nicht nachgewiesen ist.



§ 2. Versuchsanordnung. Ihr wichtigster Teil ist die Kühlkammer für den Kristall. Sie ist in Fig. 1 dargestellt. Der eigentliche Kristallträger war ein mit flüssiger Luft gefüllter hohler Kupferring, der durch zwei Neusilberrohre mit dem Metalldeckel der luftleeren Kammer starr verbunden war. Um die bei *K* befindliche Kittung vor zu starker Abkühlung zu schützen, war ein von Leitungswasser durchströmtes Kupferrohr angebracht.

Eine Meßreihe zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten bei tiefer Temperatur wurde erst begonnen, nachdem in die Kühlkammer so lange flüssige Luft eingefüllt war, bis sich diese einige Minuten darin hielt. Es wurde so oft nachgefüllt (etwa alle fünf bis zehn Minuten), daß sich ständig flüssige Luft in der Kühlkammer befand.

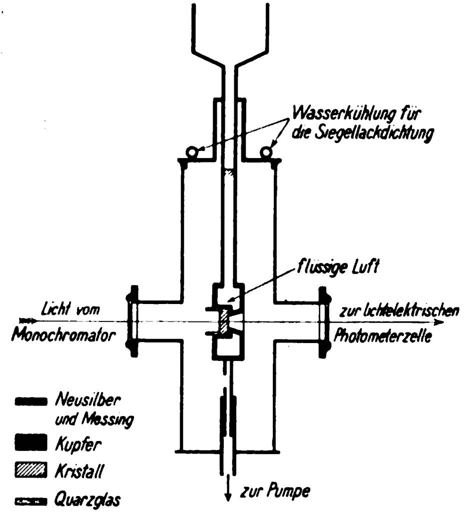


Fig. 1. Kühlkammer.

Auf die Politur der Kristalloberflächen wurde viel Sorgfalt verwandt. Die Kristallstücke waren Scheibchen von 3 bis 7 mm Dicke, die aus einem Kristall herausgespalten und vor der Röntgenbestrahlung möglichst planparallel geschliffen und poliert wurden. Diese Stücke wurden so mit Bleiblech umwickelt, daß durch die Bestrahlung mit Röntgenlicht nur eine Hälfte verfärbt wurde. Die meisten der untersuchten Substanzen wiesen erheblich stärkere Entfärbung durch lichtelektrisch wirksames Licht auf als natürliches NaCl. Die Feinpolitur vor dem Einsetzen in die Kühlkammer wurde in diesen Fällen bei stark gedämpftem Licht einer lichtelektrisch nur wenig wirksamen Farbe vorgenommen. NaBr mußte außerdem in einem luftdichten Heizkasten bei 35 bis 40° C poliert und in die Kühlkammer gesetzt werden, da es bei Zimmertemperatur an der Oberfläche sofort verwittert. Bei Zimmertemperatur ist das wasserfreie Salz nicht stabil, sondern bildet ein Hydrat.

Das aus einem Doppelmonochromator austretende Meßlicht wies im allgemeinen eine spektrale Breite von etwa 10 mμ auf. Nur bei Messungen unterhalb 425 und oberhalb 650 mμ war, um ausreichende

Meßgenauigkeit zu erhalten, eine Spaltverbreiterung notwendig, die den Spektralbereich erweiterte. Der Querschnitt des den Kristall durchsetzenden Strahlenbündels und dann auf die lichtempfindliche Schicht einer Photozelle fallenden Lichtfleckes wurde möglichst groß gewählt.

Gemessen wurde das Verhältnis J_1/J_2 durch Beobachtung der fünf Sekunden nach Freigabe des Lichtes erreichten Aufladungen an der Photozelle (J_1, J_2 Intensitäten des Meßlichtes, wenn sich der unverfärbte bzw. verfärbte Kristallteil im Strahlengang befindet). Die Auswechslung des hellen Kristallteiles gegen den verfärbten geschah durch Verschieben der ganzen Kühlkammer zwischen Anschlägen. Der Absorptionskoeffizient wurde errechnet aus

$$e^{\mu d} = \frac{J_1}{J_2} \quad (d = \text{Kristalldicke}).$$

Für die im Laufe einer Meßreihe eintretende Entfärbung wurde die Abnahme des Absorptionskoeffizienten für eine feste Wellenlänge als Maß benutzt und eine entsprechende Korrektion eingeführt.

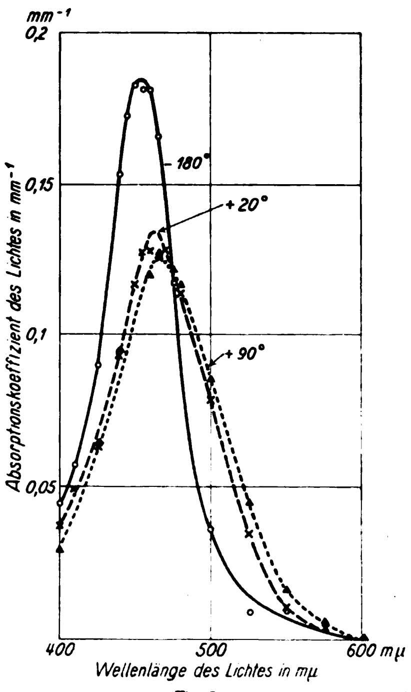


Fig. 2.
Änderung der optischen Absorption von verfärbtem natürlichen NaCl mit der Temperatur.

§ 3. Parallelität zwischen Lichtabsorption und lichtelektrischer Leitfähigkeit bei — 180°. Die Fragestellung wurde bereits im § 1 eingehend erörtert. Fig. 2 gibt Messungen des Absorptionskoeffizienten von durch Röntgenbestrahlung gelb verfärbtem natürlichen NaCl in unerregtem Zustande bei — 180°, Zimmertemperatur und + 90°. Zur Herstellung des unerregten Zustandes fand vor jeder Einzelmessung eine etwa eine Minute dauernde intensive Bestrahlung des NaCl-Kristalles mit „langwelligem" Licht statt [1] [2]. Bei tiefer Temperatur kam dabei

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 123, 1920; **30**, 14, 1924.

[2]) Zur Ausführung der Messungen bei + 90° war der Kristall in einem elektrischen Ofen eingebaut. Auf die Beseitigung der Erregung mit langwelligem Lichte konnte hier in Anbetracht der hohen Temperatur verzichtet werden. (Vgl. Gudden und Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925.)

nicht das rote Ende des sichtbaren Spektrums, sondern, der Verschiebung der Absorptionsbande entsprechend, das Spektralgebiet von 550 bis 650 mμ zur Anwendung.

Die Verteilungskurve wird mit sinkender Temperatur schmäler, ihr Maximum wird höher und verschiebt sich nach kürzeren Wellen. Der

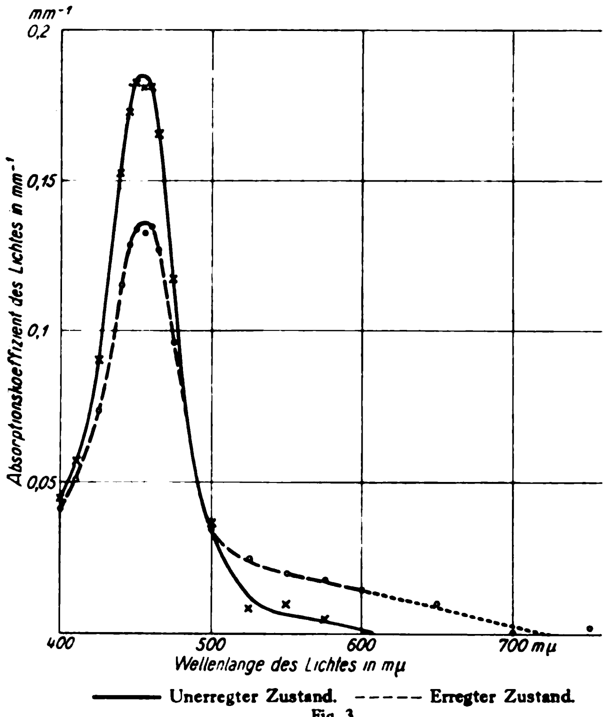
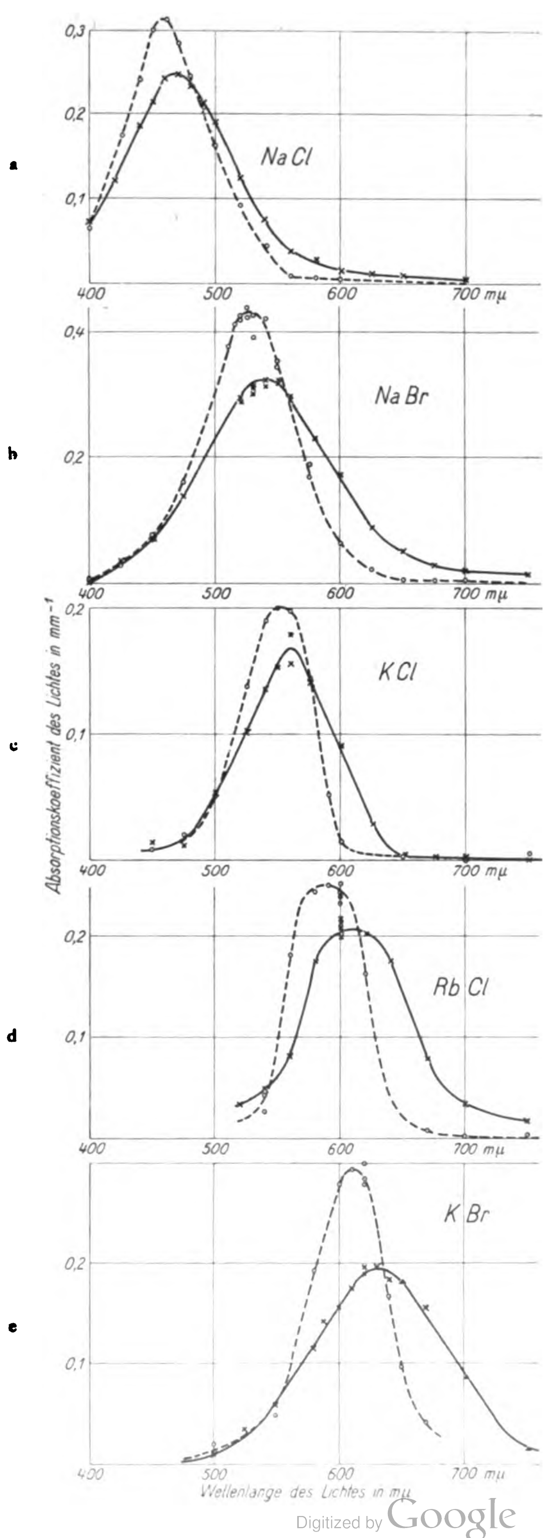


Fig. 3.
Änderung der optischen Absorption von verfärbtem natürlichen NaCl bei — 180° durch Einwirkung lichtelektrisch wirksamen Lichtes.

von ihr und der Abszissenachse eingeschlossene Flächeninhalt bleibt dabei angenähert derselbe. Ein Vergleich mit den elektrischen Messungen von Gudden und Pohl zeigt, daß sich bei — 180° keine erkennbaren Abweichungen von der für Zimmertemperatur nachgewiesenen Beziehung zwischen optischer Absorption und lichtelektrischer Leitfähigkeit ergeben (§ 1).

§ 4. Die „Erregung" bei tiefer Temperatur. Die bei Zimmertemperatur beobachtete Verzerrung der spektralen Verteilungskurve durch Vorbestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem Licht ist von Gudden und Pohl auch bei — 180° durch elektrische Messungen nachgewiesen. Fig. 3 beweist, daß diese Erscheinung auch in der optischen Absorption



Ausgezogen: Zimmertemperatur.

Gestrichelt: — 180°.

Fig. 4.

Absorption von verfärbten synthetischen Kristallen.

bei tiefer Temperatur auftritt. Das Maximum wird durch die Vorbestrahlung erniedrigt, die Absorption für lange Wellen vergrößert. Die Vorbestrahlung erfolgte mit der Bogenlampe durch ein Kupferoxydammoniakfilter etwa 10 Sekunden lang kurz vor jeder Messung. Ausleuchtendes Licht 550 bis 650 mμ.

§ 5. Optische Absorption anderer Alkalihalogenide. Aus zwei Gründen war die Anwendung der optischen Methode zur Erweiterung des bisherigen Beobachtungsmaterials besonders zweckmäßig.

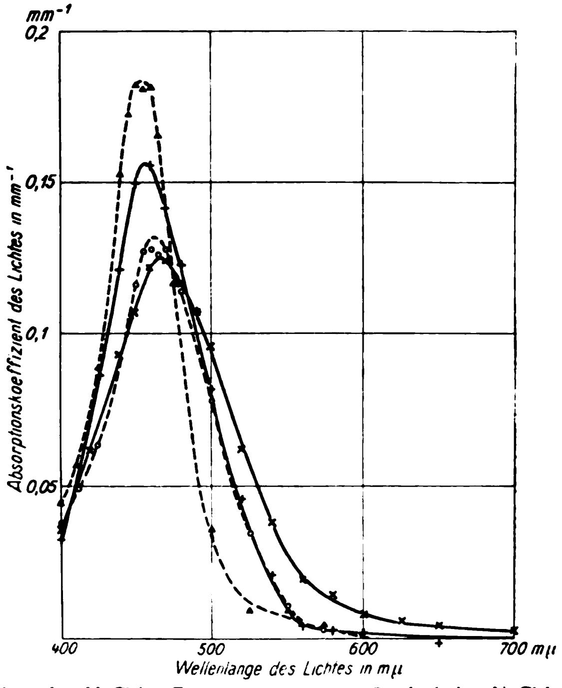
Die optische Methode erfordert geringere Lichtenergien als die elektrische. Das fällt bei einzelnen der Halogenide deswegen als großer Vorteil ins Gewicht, weil die durch Röntgenbestrahlung verursachte Färbung so instabil ist, daß sie unter dem Einfluß einer lichtelektrisch wirksamen Bestrahlung, oft sogar innerhalb von Sekunden, verschwindet. Zweitens spricht für die Anwendung der optischen Methode, daß der optische Absorptionsvorgang das Primäre ist. Die durch den lichtelektrischen Strom erhaltene Aufladung hängt außer von der Zahl der ausgelösten Elektronen auch noch von der von ihnen zurückgelegten Wegstrecke ab[1]). Diese ändert sich unter dem Einfluß der sich ausbildenden inneren elektrischen Felder. Die Beseitigung dieser inneren Gegenfelder durch feldfreie Bestrahlung würde wieder die Entfärbung fördern. Fig. 4 a bis 4 e gibt nun die Absorptionskurven, die nach Verfärbung mit Röntgenlicht an Kristallen von NaCl, NaBr, KCl, RbCl und KBr gemessen worden sind. Die Messungen beziehen sich praktisch auf den unerregten Zustand der Kristalle. Das Meßlicht hatte so geringe Intensität, daß keine merkliche Erregung eintrat. Es war besser, hier ausnahmsweise eine schwache Erregung mit in den Kauf zu nehmen, als die spontane Entfärbung noch durch langwelliges Licht zu beschleunigen, das zur Beseitigung der Erregung nötig gewesen wäre. Sämtliche Kristalle waren durch Auskristallisieren aus der Schmelze gewonnen worden. Es zeigte sich bei allen Absorptionskurven genau wie beim natürlichen NaCl mit sinkender Temperatur die Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellen, die Vergrößerung der Absorption im Maximum und eine Verschmälerung derart, daß der von der Kurve und der Abszissenachse eingeschlossene Flächeninhalt angenähert der gleiche bleibt.

§ 6. Ein Vergleich der Änderung der Absorptionskurve mit steigender Temperatur und bei Erregung zeigt qualitativ eine bemerkenswerte Über-

[1]) Vgl. B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 170, 1923.



einstimmung. In beiden Fällen finden wir vor allem Vergrößerung der Halbwertsbreiten und Verlagerung des Maximums zu längeren Wellen. Wir sehen den Grund für diese Übereinstimmung darin, daß sowohl durch Vergrößerung der Wärmeschwingungen wie durch das Einsprengen



× Synthetisches NaCl bei Zimmertemperatur. + Synthetisches NaCl bei — 180°.
○ Natürliches NaCl bei Zimmertemperatur. ▲ Natürliches NaCl bei — 180°.

Fig. 5.

Vergleich der Absorptionen von verfärbtem natürlichen und synthetischen NaCl.

freier Ladungen in das Gitter die Ordnung des Kristallgitters gestört wird und dadurch die auf die Absorptionszentren wirkenden Kraftfelder verschiedenartiger werden.

Zu dieser Auffassung paßt sehr gut eine allgemeine, in Fig. 5 durch ein Beispiel belegte Erfahrung: Das Maximum der Absorption liegt um so kurzwelliger, je kleiner die Halbwertsbreite der Absorptionskurve ist. Ferner ist die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite um so größer, je kleiner die Halbwertsbreite selbst ist, je geringer also nach Auffassung von Gudden und Pohl die unabhängig von der Temperatur bestehenden Gitterstörungen sind. Die Figur bezieht sich auf einen guten natürlichen NaCl-Kristall und einen weniger guten, aus dem Schmelz-

fluß kristallisierten. Die Messungen lassen sich nach Halbwertsbreite wie nach Lage des Maximums in folgende Reihe ordnen.

Tabelle 1.

Kristall	λ_{max} mμ	Halbwertsbreite mμ	Zuwachs bei 200° Temp.-Steig. Proz.
Natürlicher bei — 180°	454	54	
Synthetischer bei — 180°	457	78	44
Natürlicher bei + 20°	464	80	27,5
Synthetischer bei + 20°	467	100	

Entsprechendes ergab ein Vergleich von gutem natürlichen aus dem Schmelzfluß kristallisierten Sylvin:

Tabelle 2.

	λ_{max} mμ	Halbwertsbreite mμ	Zuwachs bei 200° Temp.-Steig. Proz.
Natürlicher Sylvin bei — 180° . .	546	52	
Synthetischer KCl bei — 180° . .	551	67	44
Natürlicher Sylvin bei + 20° . . .	562	78	27,5
Synthetischer KCl bei + 20° . . .	563	88	

Gitterfehler aller Art wirken also in gleichem Sinne wie hohe Temperatur. Das hat eine wichtige Folge: Will man die Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption untersuchen, indem man durch Abkühlung des Kristalles die ungestörte Absorptionskurve herzustellen sucht, so kann das nur an fehlerfreien Kristallen Erfolg haben. Aus diesem Grunde haben Gudden und Pohl ihre Versuche bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs zeitweilig unterbrochen. Es soll erst Kristallmaterial mit größtmöglicher Fehlerfreiheit beschafft werden.

Abschließend bringen wir unsere bisherigen Ergebnisse noch einmal in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Zahlen der Tabelle 3 schwanken aus den am Anfang dieses Paragraphen angeführten Gründen um etliche mμ je nach Herkunft und Fehlerfreiheit der Kristalle, ebenso wie die bald runden, bald spitzigen Formen der Absorptionskurven in Fig. 4 nur durch individuelle Kristalleigenheiten bedingt sind. Das ändert aber nichts an der gesicherten Tatsache, daß diese Kurven, von den kleinen individuellen Schwankungen abgesehen, für das Grundmaterial völlig charakteristisch sind und nicht etwa von zufälligen Beimengungen herrühren. Ich verweise auf eine zusammenfassende Darstellung über die Verfärbung der Alkalihalogenide,

die Gudden und Pohl demnächst im neuen Jahrbuch für Mineralogie erscheinen lassen.

Tabelle 3.

Kristallart (aus Schmelzfluß kristallisiert)	Farbe	λ_{max} in mμ		Halbwertsbreite in mμ	
		bei — 180°	bei + 20°	bei — 180°	bei + 20°
NaCl . . .	bernsteingelb	458	470	80	100
NaBr . . .	violett	528	540	84	120
KCl . . .	blauviolett	550	563	66	84
KBr . . .	tiefblau	612	630	72	~ 130
RbCl . . .	seegrün [1])	590	609	70	98

Bei Ausführung der Versuche wurden Mittel des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik und des Elektrophysikausschusses der Notgemeinschaft benutzt.

Zusammenfassung im ersten Paragraphen.

Göttingen, Erstes Physik. Institut der Universität, Januar 1926.

[1]) Am Zustandekommen dieses Farbtones ist außer der in Fig. 4d dargestellten Absorption eine andersartige, hier nicht eingezeichnete Absorption im Violetten beteiligt. Nach ihrem Verhalten gegenüber Belichtung und Erwärmung handelt es sich um färbende Partikel, wie sie Gyulai kürzlich in kolloidal verfärbtem NaCl untersucht hat. (ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926.)

Versuche über die Richtung der Höhenstrahlung im Meeresniveau.

Von **L. Myssowsky** und **L. Tuwim** in Leningrad.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926.)

Im Wasserturm des Polytechnischen Instituts in Leningrad wurde die Intensitätsverteilung der Höhenstrahlung in verschiedenen Richtungen mittels Abblendung bestimmter räumlicher Winkel durch eine in der Höhe von 35 m über dem Erdboden gelegene, 2 m tiefe und 9 m breite Wasserschicht untersucht. Es wurde gefunden, daß die gesamte harte Strahlung ausschließlich von oben kommt, und ihre Intensität vom Azimut unabhängig ist. Die Abhängigkeit vom Einfallswinkel wurde untersucht und durch eine Kurve dargestellt. Eine ausführliche Betrachtung der Kurve zeigt, daß diese Abhängigkeit durch Absorption in der Atmosphäre hervorgerufen wird, daß ursprünglich aber die Höhenstrahlung gleichmäßig von der Himmelskugel auf die Erde kommt. Auf Grund dieser Kurve wird der wahre Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung aus den Ergebnissen unserer Onegaseeversenkungen berechnet. Er ergibt sich für Wasser gleich $(2{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Schon bald nach der Entdeckung der Zunahme der Ionisation in luftdichten Gefäßen mit der Höhe wurden Forschungen angestellt, um eine dafür verantwortliche von oben kommende durchdringende Strahlung, die Höhenstrahlung, durch Richtungsversuche nachzuweisen. So meinte Gockel[1]) aus seinen Schweizer Gletscherspaltversuchen im Jahre 1915 den Schluß ziehen zu dürfen, daß die angenommene Höhenstrahlung vertikale Abwärtsrichtung hat. Dagegen zog Kolhörster[2]) aus seinen ganz analogen, nur mit verbesserten Apparaten ausgeführten Versuchen den Schluß, daß für die Ionisation nach Ausschluß der Erdstrahlung ein 50° breiter Himmelskreis um den Zenit in Betracht kommt. Auf einem anderen Wege versuchte Swann[3]) dieselbe Frage zu beantworten. Die in einem halb aus Blei, halb Aluminium verfertigten Ionisationsgefäß beobachtete natürliche Zerstreuung änderte sich bei verschiedenen Lagen des Gefäßes, und zwar so, daß Swann daraus die Existenz einer Strahlung folgern konnte, welche von oben komme und in sekundären Wirkungen vollkommen analog der γ-Strahlung sei. Endlich sei noch erwähnt, daß Kolhörster[4]) und unlängst auch Millikan[5]) aus ihren Versuchen über

[1]) Phys. ZS. **16**, 345, 1915.
[2]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1923, S. 366.
[3]) Bull. Nat. Res. Counc. Amer. Geophys. Union Rep. **17**, 73, 1922.
[4]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 120.
[5]) Nature **116**, 823, 1925.

den täglichen Gang der Ionisation in geschlossenen Gefäßen, wenn die Verhältnisse passend gewählt sind (Abschirmung der Erdstrahlung), den Schluß zogen, daß bei der Annahme der Existenz einer kosmischen ionisierenden Strahlung im Universum eine solche Strahlung in erster Annäherung nach allen Richtungen unabhängig von der Zeit dieselbe Intensität haben muß.

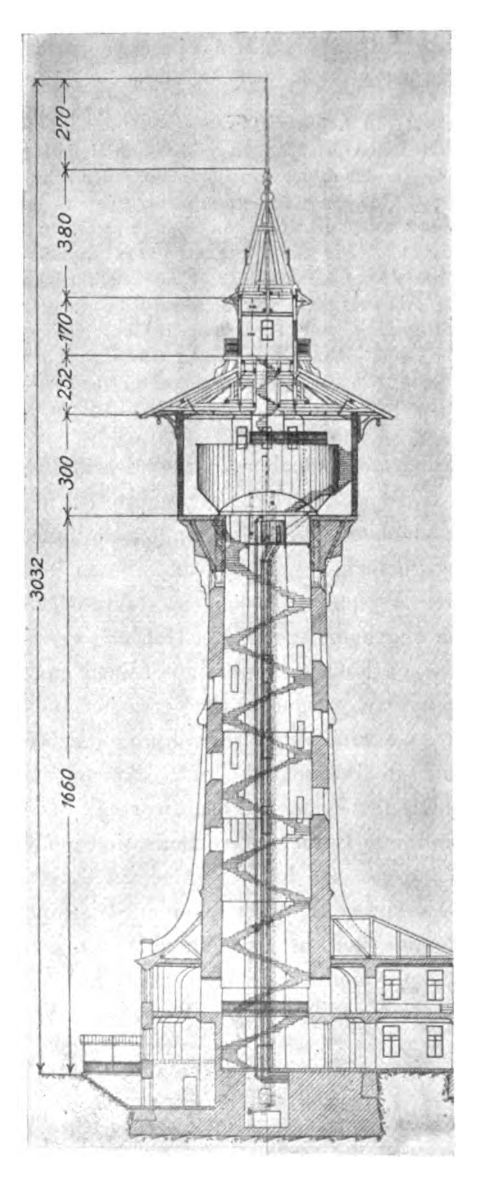


Fig. 1.

Wie diese Übersicht zeigt, sind bis jetzt schon viele Richtungsversuche angestellt, jedoch kann keiner von ihnen als entscheidend gelten. Z. B. hielt es noch im Herbst 1925 Hoffmann[1]) für möglich, sogar die Existenz einer durchdringenden Höhenstrahlung im Meeresniveau zu leugnen.

Alle erwähnten Versuche hatten den Nachteil, daß der entstellende Einfluß der radioaktiven Verunreinigungen in den das Meßinstrument umgebenden Körpern nicht ausgeschlossen werden konnte, was auch von den Autoren jener Experimente betont wird[2]). Deshalb haben wir unsere Messungen in einem Wasserturm ausgeführt, wo Einflüsse der Radioaktivität der Umgebung des Elektroskops vollständig eliminiert wurden.

Die Einrichtung des Turmes beim Polytechnischen Institut in Leningrad, wo unsere Versuche stattfanden, ist aus

[1]) Phys. ZS. **26**, 669, 1925.

[2]) Siehe z. B. Phys. ZS. **25**, 445, 1924.

Fig. 1 ersichtlich. Ein großer Wasserbehälter aus 4 bis 5 mm dickem Eisen, dessen zylindrischer Teil 9,12 ± 0,03 m Durchmesser und 2,74 ± 0,01 m Höhe hat, liegt mit seiner kreisförmigen scharfen Kante *cc'* (Fig. 2) auf den oberen Rändern der Ziegelmauer des Turmes in einer Höhe von 35 m über dem Erdboden.

Der Durchmesser von *cc'* ist 6,10 ± 0,03 m, die Länge *bc* 2,11 ± 0,03 m. Alle Teile des Turmes, welche oberhalb der Unterlage

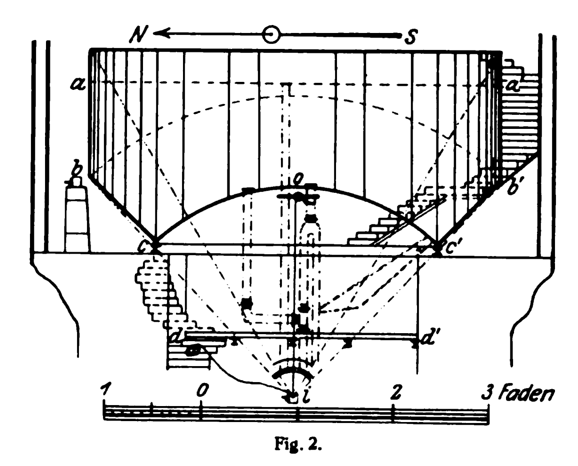


Fig. 2.

des großen Behälters liegen, bestehen nur aus Holz und Eisen, mit Ausnahme einer kleinen Ziegelerhöhung nordwestlich vom Behälter. Die schraubenförmige Treppe, welche durch den Schaft des Turmes zum Behälter führt, ist ziemlich schmal, so daß der innere Teil des Turmes ganz frei bleibt. Deswegen konnte der Apparat durch eine in der Diele *dd'* zentral angebrachte Öffnung an einem über die Rolle *o* geworfenen Seile in eine beliebige Tiefe genau axial heruntergelassen werden.

Außerdem blieb auf den oberen Rändern der Mauer des Turmes genügend Platz, um das Elektroskop an einem beliebigen Orte seitwärts vom Behälter aufzustellen (z. B. im Punkte *b*). Auch konnte das Meßinstrument zentral in einer geringen Höhe über der Wasseroberfläche *aa'* (Fig. 2) auf einer kleinen eisernen Brücke (Fig. 1) aufgestellt werden.

Zur Füllung des Behälters diente ein nahe liegender Brunnen, dessen Wasser durch eine Dreikolbenpumpe heraufbefördert und darauf durch einen Hahn auf beliebig lange Zeit im Behälter abgesperrt werden konnte. Bei unseren Versuchen schwankte die Höhe der Wasserschicht über 0 zwischen 2,50 und 2,35 m. Die Pumpe mit dem Hahn befindet sich in

einem seitlich gelegenen Keller und ist in der Fig. 1 nicht gezeichnet. Dank der Dampfheizung war die Temperatur an jeder Stelle während aller Messungen konstant; sie betrug 17 bis 18° C auf der unteren Brücke und 3 bis 4° C auf der oberen, unmittelbar unter dem Behälter 7 bis 8° C. Diese Temperaturänderungen konnten gar keinen Einfluß auf die Messungen ausüben, weil wir dasselbe von Temperatureinflüssen unabhängige Kolhörstersche Elektroskop benutzten, womit unsere Onegaseeversuche ausgeführt wurden[1]).

Was die Messungen selbst anbetrifft, so ist zu bemerken, daß das Elektroskop bei allen Versuchen der Tabellen 1 und 2 mit der kleineren Empfindlichkeit[1]) arbeitete. Die Werte der Tabelle 3 sind dagegen mit der größeren Empfindlichkeit[1]) erhalten worden, mit Ausnahme von 85, 120 und 122. Überall wurden für die Stromstärken dieselben Einheiten wie bei unseren Onegaseeversuchen verwendet, wobei der Strom nach Abschluß der Erdstrahlung gleich 100 gesetzt ist.

Die Versuche über die Richtungsverteilung der Strahlungsintensität im Meeresniveau zerfallen naturgemäß in drei Teile: der erste besteht in der Untersuchung, wie die harte Strahlung zwischen der Himmelshalbkugel und der Erdoberfläche verteilt ist. Zu diesem Zweck wurden Messungen angestellt, deren Ergebnisse in der Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1.

Messungsort	Stromstärke				Differenz
	Mit Wasser		Ohne Wasser		
	13. Dez.	14. Dez.	20. Dez.	21. Dez.	
Über dem Wasserbehälter	112 ± 1	111 ± 1	113 ± 1	111 ± 1	$^1/_2 \pm 1^1/_2$
Unter dem Wasserbehälter	85 ± 1		120 ± 1		35 ± 2

Die Messungen über dem Wasserbehälter fanden auf der dritten Stufe der eisernen Treppe, welche von der Brücke zum Turmgipfel führt (Fig. 1), in der Höhe 0,9 bis 1,1 m über der Wasseroberfläche des vollen Behälters statt. Bei der Ausführung der Messungen an der gleichen Stelle ohne Wasser wurden im Behälter, um γ-Strahlen aus dem Turme abzuschirmen, dennoch 20 bis 30 cm Wasser über der zentralen Kuppe o (Fig. 2) zurückbehalten. Durch Messungen auf dem Turmgipfel bei leerem Behälter wurde festgestellt, daß dadurch keine harten Strahlen abgeblendet werden, weil sich hier ein Wert ergab, der sogar etwas geringer war als

[1]) ZS. f. Phys. 35, 299, 1925.

auf der Brücke. Die Messungen unter dem Wasserbehälter erfolgten genau zentral 20 bis 30 cm unter der Rolle *o* (Fig. 2). Auch in diesem Falle wurde bei den Versuchen mit leerem Behälter, um nur von oben kommende Strahlen abzuschirmen, das Wasser bis zur Höhe des Elektroskops im Teile *bcoc'b'* zurückgehalten. Man konnte sich leicht überzeugen, daß die in der Tabelle 1 angegebene starke Stromabnahme praktisch ausschließlich auf Kosten harter Strahlen erfolgt, obwohl die Stromstärke über dem Behälter um etwa 10 Proz. größer war als auf dem Onegasee. Während der Füllung des Behälters wurden nämlich, als die Wasserschicht über der zentralen Kuppe schon mehr als ein halbes Meter hoch war, Messungen unterhalb der Rolle angestellt. Am 12. Dezember betrug die Stromstärke 108, am 1. Januar 110, wobei die entsprechenden Abnahmen 12 und 10 vollständig nach unseren Onegaseeversuchen durch Absorption der Höhenstrahlung in der Wasserschicht[1]) erklärt werden können. Wie aus der Tabelle 1 folgt, liegt der Sitz der harten Strahlung praktisch ausschließlich in der Himmelshalbkugel. Die Resultate dieses Versuches geben jedoch nur einen Integraleffekt, aber keine nähere Kenntnis über die Verteilung der Strahlungsintensität in verschiedenen Richtungen.

Die nächste Aufgabe ist, die Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Azimut zu untersuchen. Dazu wurden Messungen um den Behälter herum im Norden, Süden, Osten und Westen ausgeführt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Messungsort	Stromstärke: Mit Wasser (2. u. 3. Januar)	Stromstärke: Ohne Wasser (30. u. 31. Dez.)	Differenz
N	119,4[2]) ± 0,5	132,4[2]) ± 0,5	13,0 ± 1,0
S	113,5 ± 0,5	126,8 ± 0,5	13,3 ± 1,0
O	115,2 ± 0,5	127,0 ± 0,5	11,8 ± 1,0
W	119,4[2]) ± 0,5	133,2[2]) ± 0,5	13,8 ± 1,0
		Mittel	12,8 ± 1,0

Der Apparat befand sich in diesem Falle auf einem hölzernen Tischchen auf der Höhe der Kante des Behälters *bb'* in einer Entfernung 15 bis 25 cm von dieser (Fig. 2). Wiederum wurde bei Messungen ohne Wasser der Behälter nur bis zur Höhe des Instruments entleert. Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Strahlungsintensität vom Azimut

[1]) ZS. f. Phys. 35, 299, 1925.

[2]) Hier sehen wir offenbar die Wirkung der oben erwähnten Ziegelerhöhung.

unabhängig und in diesen Verhältnissen bei allen Stellungen des Instruments die Absorption etwa dreimal kleiner ist als unter dem Wasserbehälter.

Der letzte Teil der Untersuchung besteht in der Ermittlung der Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Einfallswinkel. Die Resultate dieser Messungen sind in der Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3.

Messungsort		Winkel ϑ	Stromstärke		Differenz J_ϑ
Abstand von 0 in Metern	Höhe n-ter Treppenstufe unterhalb dd'		Mit Wasser (13. und 14. Dez.)	Ohne Wasser (16. und 17. Dez.)	
0,2	—	90	85	120	35
3,1	0	54 (45 ± 9)	90	122	32
8,1	30	25 ± 3	130	140	10
17,2 ± 0,1	94	14 ± 2	137 ± 1	140 ± 1	3 ± 2
22,1	130	11 ± 1	139	140	1
33,4	213	7 ± 1/2	132	131	—1
—	—	0	—	—	0

Die in dieser Tabelle angegebenen Winkel ϑ sind die Mittelwerte aus $\measuredangle \frac{1}{2}\, a\, i\, a'$ und $\measuredangle \frac{1}{2}\, b\, i\, b'$ (Fig. 2) mit Ausnahme des Winkels $\vartheta = 54^0$, wo es wegen der Form des Behälters genügte, nur $\measuredangle \frac{1}{2}\, b\, i\, b'$ zu berücksichtigen, wie es aus der Fig. 2 zu ersehen ist. Wenn man auf der Abszissenachse die Winkel, auf der Ordinatenachse die Differenzen der Tabelle 3 aufträgt, so erhält man eine Kurve, die in Fig. 3, I wiedergegeben ist. Der Punkt $\vartheta = 90^0$ entspricht Messungen in einer Entfernung von 20 bis 30 cm unterhalb der Rolle; der Punkt $\vartheta = 54^0$ wurde auf der Diele dd', und endlich der Punkt $\vartheta = 7^0$ auf der unteren Brücke des Turmes (Fig. 1) erhalten. Bei den Winkeln 25^0, 14^0, 11^0 erfolgten die Ablesungen auf der Treppe durch Heranziehen des Apparates an einer Schnur, wie in Fig. 2 schematisch angedeutet ist. Bei allen Punkten, außer $\vartheta = 90^0$, war der Behälter bei den Messungen ohne Wasser vollständig durch den in Fig. 2 gezeichneten Hahn c' von Wasser befreit.

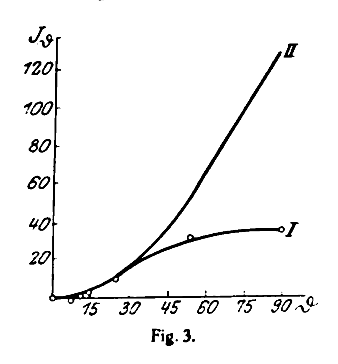


Fig. 3.

Aus den folgenden Betrachtungen kann man sich leicht überzeugen, daß die erhaltene Kurve mit genügender Annäherung die Abhängigkeit

der in einem Kegel mit vertikaler Achse enthaltenen gesamten Strahlungsintensität J_ϑ vom halben Öffnungswinkel ϑ (z. B. $\measuredangle \frac{1}{2} a i a'$ der Fig. 2) des Kegels angibt. Denn in den Größen, deren Differenzen als Ordinaten der Punkte der Kurve auftreten, kommt einmal bei leerem Behälter die volle Strahlungsintensität J_ϑ vor, das andere Mal, nämlich bei vollem Behälter, wegen der Absorption in der Wasserschicht, nur ein Teil von ihr: $J_\vartheta e^{-\mu h}$, und als Differenz: $J_\vartheta (1 - e^{-\mu h})$, weil der Behälter sich in erster Annäherung als Kugelschicht von der Dicke h erweist, wie es aus der Fig. 2 $b c c' b'$ zu ersehen ist, und weil alle außerhalb des Kegels gelegenen Strahlen sich bei der Differenzbildung aufheben.

Auf Grund der Annahme, daß die Höhenstrahlung außerterrestrischen Ursprungs und im Universum gleichmäßig verteilt ist, erhält man bei Vernachlässigung der Erdkrümmung eine theoretische Kurve I, deren Gleichung:

$$J_\vartheta = \frac{1}{2} J \int_0^\vartheta e^{-\mu H \sec \theta} \sin \theta \, d\theta$$

ist, wo J die Strahlungsintensität im freien Universum, H die Höhe der „homogenen" Atmosphäre ($8{,}0 \cdot 10^5$ cm), μ der Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung in Luft bei 0^0 C und Atmosphärendruck ist. Die Vergleichskurve II ist in der Annahme gezeichnet, daß keine Absorption in der Atmosphäre stattfindet (wobei die Ordinaten im Verhältnis $e^{-\mu H} : 1$ verkürzt sind). Es stellt sich heraus, daß alle Angaben der Tabelle 3 auf der theoretischen Kurve I[1]) liegen, wenn $\mu_{\text{Luft}} = (2\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}) \cdot 10^{-6}\,\text{cm}^{-1}$, also $\mu_{H_2O} = (2\frac{1}{4} \pm \frac{1}{2}) \cdot 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$ angenommen wird. Dieser Wert ist beträchtlich kleiner als der von uns aus den Onegaseeversuchen[1]) berechnete [$\mu_{H_2O} = (3{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$]. Der Unterschied erklärt sich aber, wenn man berücksichtigt, daß der dort angegebene Wert bei der Annahme eines vertikalen Bündels erhalten wurde; falls man aber aus denselben Messungen den Absorptionskoeffizienten unter Voraussetzungen, welche der Wirklichkeit entsprechen, berechnet, wird er für Wasser gleich $(2{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit der Kurve Fig. 3 sein.

Die Ergebnisse unserer Richtungsversuche stehen im Einklang mit den Resultaten der anderen Autoren. Millikan[2]) hat in seiner letzten

[1]) Eine für die numerische Berechnung sehr geeignete Transformation des Integrals der rechten Seite der Gleichung für J_ϑ findet sich bei L. V. King, Phil. Mag. (6) **22**, 245, 1912, Formeln 6 und 7. Tabellen dazu siehe Bretschneider, ZS. f. Math. u. Phys. **6**, 137—139, 1861 [wo anstatt $Ei(x)$ die Bezeichnung $li\,e^x$ gebraucht wird].

[2]) Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 48, 1926.

Arbeit bei Versenkungen des Apparates bis etwa 20 m Tiefe für den Absorptionskoeffizienten einen Wert von derselben Größenordnung gefunden. Der größere Wert, welchen Kolhörster[1]) aus seinen Ballonbeobachtungen berechnet hat, ist wenigstens zum Teil ganz ebenso wie das Resultat unserer früheren Rechnung durch Nichtberücksichtigung der geneigten Strahlen zu erklären. Leider kann auch aus den Richtungsversuchen nicht viel über die Natur der Höhenstrahlung erkannt werden. Es könnte aber die von uns gefundene Unabhängigkeit der Intensität der Höhenstrahlung vom Azimut, woraus die Abwesenheit einer merklichen Ablenkung der Strahlen im Magnetfelde der Erde folgt, zugunsten der Ansicht gedeutet werden, daß die Höhenstrahlung eine harte Ätherstrahlung ist.

Der Verwaltung des Polytechnischen Instituts sprechen wir unseren Dank aus, daß wir die Möglichkeit erhielten, Versuche im Wasserturm des Instituts auszuführen.

Leningrad, Radiuminstitut d. Akad. d. Wissensch., 12. Febr. 1926.

---

[1]) W. Kolhörster, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre, S. 59. Hamburg, Verlag von Henri Grand, 1924.

Notiz über die mechanischen Grundgleichungen der statistischen Mechanik.

Von G. **Krutkow** in Petersburg.

(Eingegangen am 24. Februar 1926.)

Es wird die in der statistischen Mechanik übliche Voraussetzung: die Parameter a treten nur in der potentiellen Energie auf, fallengelassen und die mechanischen Differentialgleichungen aufgestellt. Es stellt sich heraus, daß man gezwungen ist, außer dem „gebundenen“ System ($a = \text{const}$) auch das „freie“ System ($a \neq \text{const}$) zu betrachten, da man sonst für die Kräfte nach den Parametern falsche Resultate erhält (§ 1 bis 3). In § 4 wird kurz die Frage nach möglichen Änderungen in der statistischen Mechanik erörtert.

In allen Darstellungen der statistischen Mechanik wird immer die die Allgemeinheit der Betrachtung und den Anwendungsbereich einschränkende Voraussetzung gemacht, daß die äußeren Parameter a_λ, welche zusammen mit den (verallgemeinerten) Koordinaten q_r und Momenten p_r die Phase des mechanischen Systems bestimmen, nur in die potentielle Energie Φ eingehen, nicht aber in die kinetische Energie T[1]). Es hat also die Hamiltonsche Funktion die Form:

$$H(p, q; a) = T(p, q) + \Phi(q; a).$$

Nun ist diese Voraussetzung ganz unbegründet: man kann nicht nur Aufgaben konstruieren, die ihr nicht genügen, sondern begegnet solchen auch in der Wirklichkeit. Es ist also nicht zwecklos, die Frage zu behandeln: wie sind die mechanischen Grundgleichungen für den allgemeinen Fall

$$T = T(p, q; a), \quad \Phi = \Phi(q; a)$$

hinzuschreiben?

§ 1. Das betrachtete mechanische System ist ein „gebundenes“ System: es ist den Bedingungsgleichungen

$$a_\lambda = \text{const} \quad (\lambda = 1, 2, \ldots) \tag{1}$$

unterworfen. Nun hat schon Lagrange gelehrt, wie man die „Kräfte in Richtung der Bindungen“, also hier die „Kräfte nach den Parametern a_λ“, durch Freimachen des Systems berechnen kann. Wir müssen also jedenfalls — um diese Kräfte richtig zu berechnen — auf das „freie“ System, das den Gleichungen (1) nicht genügt, zurückgreifen. Wir setzen also für das „freie“ System an:

$$T = \tfrac{1}{2} \sum_{r, \varkappa} c_{r\varkappa} \dot{q}_r \dot{q}_\varkappa + \sum_{\varkappa, \lambda} c_{\varkappa\lambda} \dot{a}_\lambda \dot{q}_\varkappa + \tfrac{1}{2} \sum_{\lambda, \nu} c_{\lambda\nu} \dot{a}_\lambda \dot{a}_\nu, \tag{2}$$

[1]) J. W. Gibbs, Statistical Mechanics; P. und T. Ehrenfest, Enc. d. math. Wiss. IV, 32; P. Hertz in Gans-Webers Repertorium.

wo die in den Indizes symmetrischen c Funktionen aller q und a sind. Gehen wir zu dem „gebundenen“ System

$$\dot{a}_\lambda = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \ldots)$$

über, so wird erhalten:

$$T_0 = \tfrac{1}{2} \sum_{r, s} c_{rs} \dot{q}_r \dot{q}_s.$$

Die Momente sind entsprechend:

$$\left.\begin{aligned} p_r &= \sum_s c_{rs} \dot{q}_s + \sum_\lambda c_{r\lambda} \dot{a}_\lambda, \\ p_r^0 &= \sum_s c_{rs} \dot{q}_s \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und

$$\left.\begin{aligned} b_\lambda &= \frac{\partial T}{\partial \dot{a}_\lambda} = \sum_s c_{s\lambda} \dot{q}_s + \sum_\nu c_{\lambda\nu} \dot{a}_\nu, \\ b_\lambda^0 &= \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 = \sum_s c_{s\lambda} \dot{q}_s. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die Momente b_λ^0 sind also im allgemeinen nicht gleich Null; sie sind es, wenn jedes der a_λ zu allen q_r orthogonal ist.

§ 2. Das „gebundene“ System genügt den Gleichungen $\dot{a}_\lambda = 0$: also soll man neben den a_λ die $\dot{a}_\lambda$ als unabhängige Variablen beibehalten. Andererseits ist es für die statistische Mechanik von Nutzen, wenn die Differentialgleichungen für die q_s kanonische Form haben, d. h. die p_s und q_s sollen unabhängige Variable sein. Bekanntlich erlaubt die Funktion

$$\mathfrak{R}(p, q, \dot{a}, a) = \sum_r p_r \dot{q}_r - T + \Phi, \tag{5}$$

die man etwa Routhsche Funktion nennen kann, die Differentialgleichungen in der gewünschten Form hinzuschreiben. Man hat für die Lagrangesche Funktion $L = T - \Phi$

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum_r \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} \delta \dot{q}_r + \frac{\partial L}{\partial q_r} \delta q_r\right) + \sum_\lambda \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{a}_\lambda} \delta \dot{a}_\lambda + \frac{\partial L}{\partial a_\lambda} \delta a_\lambda\right) \\ &= \sum_r (p_r \delta \dot{q}_r + \dot{p}_r \delta q_r) + \sum_\lambda \left(b_\lambda \delta \dot{a}_\lambda + \frac{\partial L}{\partial a_\lambda} \delta a_\lambda\right) \end{aligned}$$

oder

$$\delta \mathfrak{R} = \delta \left(\sum_r p_r \dot{q}_r - L\right) = \sum_r (\dot{q}_r \delta p_r - \dot{p}_r \delta q_r) - \sum_\lambda \left(b_\lambda \delta \dot{a}_\lambda + \frac{\partial L}{\partial a_\lambda} \delta a_\lambda\right),$$

also:

$$\dot{p}_r = -\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial q_r}, \quad \dot{q}_r = \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial p_r} \tag{6}$$

und

$$A_\lambda = -\left[\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{a}_\lambda} - \frac{\partial L}{\partial a_\lambda}\right] = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial \dot{a}_\lambda} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial a_\lambda}, \tag{7}$$

wenn A_λ die „Kraft des Systems nach dem Parameter a_λ“ ist. Um von dem „freien“ zu dem „gebundenen“ System überzugehen, muß man in den Gleichungen (6) und (7) rechterseits alle $\dot{a}_\lambda$ gleich Null setzen.

Was ist die Bedeutung von $\mathfrak{K}$? Macht man von den Formeln (2) und (3) Gebrauch und bezeichnet in (2) die Summen in ihrer Reihenfolge durch $T(\dot{q})$, $T(\dot{q}\dot{a})$, $T(\dot{a})$, so wird erhalten:

$$\mathfrak{K} = T(\dot{q}) - T(\dot{a}) + \Phi. \tag{8}$$

$\mathfrak{K}$ ist also nicht die Energie des „freien“ Systems. Hingegen ist

$$\mathfrak{K}_0 = T(\dot{q}) + \Phi \tag{9}$$

die Energie des „gebundenen“ Systems und, wenn in den p_s ausgedrückt, seine Hamiltonsche Funktion.

§ 3. Wir müssen nun $\mathfrak{K}$ als Funktion der p, q, $\dot{a}$, a darstellen. Dazu sind die Gleichungen (3) für die p_r nach den $\dot{q}_s$ aufzulösen und das Resultat in (5) einzusetzen. Nach einer ganz elementaren Rechnung erhält man:

$$\mathfrak{K} = \tfrac{1}{2}\sum_{r,s}\gamma_{rs}\,p_r p_s - \sum_{r,\lambda}\gamma_{r\lambda}\,p_r\dot{a}_\lambda + \tfrac{1}{2}\sum_{\lambda,\nu}\gamma_{\lambda\nu}\,\dot{a}_\lambda\dot{a}_\nu + \Phi. \tag{10}$$

Hier sind die γ_{rs} die Unterdeterminanten von $|c_{rs}|$ geteilt durch die Determinante der c_{rs}, $\gamma_{r\lambda} = \sum_s \gamma_{rs}c_{s\lambda}$, $\gamma_{\lambda\nu} = C_{\lambda\nu} - c_{\lambda\nu}$ mit $C_{\lambda\nu} = \sum_{r,s}\gamma_{rs}c_{r\lambda}c_{s\nu} = \sum_r \gamma_{r\nu}c_{r\lambda}$. Die zweite Summe in (10) verschwindet, wenn jedes a_λ zu allen q_r orthogonal ist; es scheint aber auch die Möglichkeit zu bestehen, daß die dritte Summe verschwinden kann, wenn eben

$$C_{\lambda\nu} = c_{\lambda\nu}$$

ist, wobei dann die $\dot{a}_\lambda$ in $\mathfrak{K}$ nur linear auftreten. Der Ausdruck (10) zeigt deutlich, daß $\mathfrak{K}_0$ die Hamiltonsche Funktion des „gebundenen“ Systems ist. Nun kann man sich leicht überzeugen, daß man hat:

$$\left(\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial q_i}\right)_0 = \frac{\partial\mathfrak{K}_0}{\partial q_i},\quad \left(\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial p_i}\right)_0 = \frac{\partial\mathfrak{K}_0}{\partial p_i},\quad \left(\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial a_\mu}\right)_0 = \frac{\partial\mathfrak{K}_0}{\partial a_\mu} \tag{11}$$

und

$$\left(\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\dot{a}_\mu}\right)_0 \neq \frac{\partial\mathfrak{K}_0}{\partial\dot{a}_\mu} = 0, \tag{12}$$

aber

$$\left(\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\dot{a}_\mu}\right)_0 = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\dot{a}_\mu}\right)_0. \tag{13}$$



Die Differentialgleichungen für das „gebundene" System sind also:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial p_i}, \tag{14}$$

$$A_\lambda^0 = \left[\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial \dot{a}_\lambda} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial a_\lambda}\right]_0 = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 - \frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial a_\lambda}, \tag{15}$$

wo $\mathfrak{R}$, die Routhsche Funktion des „freien" Systems, durch (5) [oder (10)] gegeben ist und $\mathfrak{R}_0$ daraus entsteht, indem man alle $\dot{a}_\lambda$ gleich Null setzt; $\mathfrak{R}_0$ ist identisch mit der Hamiltonschen Funktion H des „gebundenen" Systems.

§ 4. Einen Unterschied gegenüber den alten Formeln weist, wie auch vorauszusehen war, nur die Formel (15) für A_λ^0 — die Kräfte nach den Parametern a_λ — auf, nämlich das erste Glied rechts. Es ist im Falle der „q-Orthogonalität" der a_λ exakt gleich Null, was aber schon bei recht einfachen Beispielen nicht zutrifft [1]). Andererseits ist zu beachten, daß die statistische Mechanik mit zeitlichen Mittelwerten arbeitet. Ist z. B. das System rein periodisch, so verschwindet das über eine Periode genommene Zeitmittel von $\dot{b}_\lambda^0$, und man erhält die bekannte Formel

$$\overline{A_\lambda^0} = -\overline{\frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial a_\lambda}} = -\overline{\frac{\partial H}{\partial a}}. \tag{16}$$

Bleiben die b_λ^0 während der ganzen Bewegung endlich und wird, wie es in der statistischen Mechanik üblich ist, über eine unbeschränkt wachsende Zeitdauer gemittelt, so verschwinden die $\overline{\dot{b}_\lambda^0}$ ebenfalls. Aus diesem Grunde ist z. B. bei dem Beweis der adiabatischen Invarianz von V (der von der Fläche $H = \text{const}$ umschlossenen Phasenausdehnung), welcher von der Beziehung

$$A_\lambda^0 = -\frac{\partial H}{\partial a_\lambda} \tag{17}$$

Gebrauch macht [2]), leicht einzusehen, an welcher Stelle man das Raummittel durch das Zeitmittel ersetzen muß, um zum Resultat zu gelangen. In anderen Fällen ist manchmal das Raummittel durch das Raummittel des Zeitmittels zu ersetzen. Es scheint also, daß die meisten unter der engen Voraussetzung gewonnenen Resultate der statistischen Mechanik auch in dem hier betrachteten allgemeineren Falle ihre Gültigkeit behalten. Zum Schluß noch folgende Überlegung, in der nicht die Mittel-

[1]) Z. B. für das Rayleighsche Pendel siehe G. Krutkow und V. Fock, ZS. f. Phys. **13**, 200, 1923.

[2]) Siehe P. Hertz, Ann. d. Phys. **33**, 544, 1910. Der vom Verfasser gegebene Beweis (Verslag. Akad. Amsterdam **27**, 917, 1918. Proc. Amsterdam **21**, 1121, 1919) gebraucht die Beziehung nicht.

werte der A_λ^0 auftreten, sondern die A_λ^0 selbst. Gilt die Formel (17), so kann man leicht die mechanischen Grundgleichungen für den Fall erhalten, daß die Phase des Systems nicht durch die p, q und konstante Werte der a_λ, sondern durch die p, q und konstante Werte der Kräfte A_λ^0 bestimmt ist, vorausgesetzt, daß es einen Sinn hat, diesen Kräften konstante Werte vorzuschreiben (es ist dies z. B. nicht erlaubt, wenn für bestimmte Bewegungszustände die A_λ^0 gleich Null werden): wir haben

$$\delta H = \sum_r \left(\frac{\partial H}{\partial p_r}\delta p_r + \frac{\partial H}{\partial q_r}\delta q_r\right) + \sum_\lambda \frac{\partial H}{\partial a_\lambda}\delta a_\lambda$$

oder

$$\delta H = \sum_r \left(\frac{\partial H}{\partial p_r}\delta p_r + \frac{\partial H}{\partial q_r}\delta q_r\right) - \sum_\lambda A_\lambda^0 \delta a_\lambda$$

und

$$\delta\left(H + \sum_\lambda A_\lambda^0 a_\lambda\right) = \delta \mathfrak{H} = \sum_r \left(\frac{\partial H}{\partial p_r}\delta p_r + \frac{\partial H}{\partial q_r}\delta q_r\right) + \sum_\lambda a_\lambda \delta A_\lambda^0,$$

also

$$\left.\begin{aligned} \dot p_r &= -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial q_r}, \quad \dot q_r = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial p_r}, \\ a_\lambda &= \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial A_\lambda^0}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Größe

$$\mathfrak{H}(p,\, q,\, A^0) = H + \sum_\lambda A_\lambda^0 a_\lambda \tag{19}$$

spielt hier die Rolle von H und entspricht — thermodynamisch verstanden — dem Gibbsschen Potential χ. Statt der Größe V hat man nun die Größe

$$V' = \int \cdots \int d p_1 \cdots d q_1 \cdots,$$

die Integration genommen über das Gebiet $\mathfrak{H} \lessgtr$ const. In unserem Falle tritt an Stelle von $\mathfrak{H}$ die Größe

$$\mathfrak{H}' = H + \sum_\lambda \left(-\frac{\partial H}{\partial a_\lambda}\right) a_\lambda, \tag{20}$$

in welche nur die „potentiellen“ Anteile der Kräfte eingehen. Dadurch wird die Deutung erschwert: nicht die Kräfte A_λ^0 sollen konstante Werte haben, sondern von jeder Kraft der Teil $-\frac{\partial H}{\partial a_\lambda}$.

Zum Schlusse möchte ich auch an dieser Stelle dem International Education Board für die Bewilligung eines Reisestipendiums danken.

Berlin, Januar 1926.

Zur Theorie des Thermioneneffektes. I.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 25. Januar 1926.)

Es wird der in vorhergehenden Veröffentlichungen diskutierte Druckeinfluß auf den Thermionenstrom eingehender untersucht und der Grad der Annäherung festgestellt, mit welchem er zu vernachlässigen ist. — Es wird ferner ein Ansatz für die freie Energie der festen Phase abgeleitet. Die derart erhaltenen Formeln für den Sättigungsstrom geben einige Hinweise zum Verständnis der Abweichungen bei Oxyden und adsorbierten Schichten der A-Konstante der Richardsonschen Formel von Dushmanschen Werten.

In einer vorhergehenden Abhandlung[1]) hat Verfasser versucht, die Elektronen- und Ionenemission aus glühenden Körpern, samt der eigentlichen Verdampfung, einheitlich vom Standpunkte der Phasenregel zu behandeln. W. Schottky hat einige Punkte dieser Überlegung angefochten[2]), insbesondere die vom Verfasser benutzte Annahme über die charakteristische Funktion eines Leiters, welcher Einwand als durchaus richtig anzuerkennen ist.

Es sollen nun hier die Ergebnisse von l. c. I wieder abgeleitet werden, ohne diesmal über die charakteristische Funktion Φ_2 des Leiters besondere Annahmen zu machen. Es wird also in den Endformeln eine unbestimmte Funktion Φ_2 oder deren verschiedene Ableitungen eingehen.

Weiter soll, von den molekulartheoretischen Betrachtungen über den Bau der Metalle ausgehend, ein Ansatz für Φ_2 gemacht werden, welcher von dem in l. c. I gegebenen verschieden ist. Dieser soll in die zuerst gewonnenen Formeln eingesetzt werden.

Die charakteristische Funktion eines Gemisches, bestehend aus n^x neutralen Molekülen, n^- Elektronen und n^+ Ionen, ist, wie bekannt, durch den Ausdruck gegeben:

$$\left.\begin{aligned}\Phi_1 = {} & n^x\left[\frac{-E^x}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^x)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p^x\right)\right] \\ & + n^-\left[\frac{-E^-}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^-)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p^-\right)\right] \\ & + n^+\left[\frac{-E^+}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^+)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p^+\right)\right].\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 606, 1925, zitiert l. c. I.

[2]) Ebenda **34**, 645, 1925.

Dabei bedeuten:

R die auf Mol bezogene Gaskonstante,

k die Boltzmannsche Konstante,

E^x, E^-, E^+ die Energien der entsprechenden Molekülarten, sofern diese ruhen,

m^x, m^-, m^+ die entsprechenden Molekülmassen,

T die absolute Temperatur,

p^x, p^-, p^+ die Partialdrucke der neutralen Moleküle, Elektronen und Ionen,

h die Plancksche Konstante.

Von der Berücksichtigung der Quantengewichte und Symmetriezahlen, was im allgemeinen Falle nötig ist, sehen wir hier der Einfachheit halber ab.

Führen wir den Gesamtdruck $p = p^x + p^- + p^+$ und die Konzentration

$$c^x = \frac{n^x}{n^x + n^- + n^+}, \quad c^- = \frac{n^-}{n^x + n^- + n^+}, \quad c^+ = \frac{n^+}{n^x + n^- + n^+} \tag{2}$$

ein, so können wir wegen

$$p^x = c^x p, \quad p^- = c^- p, \quad p^+ = c^+ p \tag{3}$$

den Ausdruck (1) auch so schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\Phi_1 = n^x\left[-\frac{E^x}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^x)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p - \log c^x\right)\right] \\ + n^-\left[-\frac{E^-}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^-)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p - \log c^-\right)\right] \\ + n^+\left[-\frac{E^+}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^+)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p - \log c^+\right)\right].\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Setzen wir

$$R\left(\log\frac{(2\pi m^x)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p\right) - \frac{E^x}{T} = \varphi^x, \tag{5}$$

$$R\left(\log\frac{(2\pi m^-)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p\right) - \frac{E^-}{T} = \varphi^-, \tag{6}$$

$$R\left(\log\frac{(2\pi m^+)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p\right) - \frac{E^+}{T} = \varphi^+, \tag{7}$$

so wird

$$\left.\begin{aligned}\Phi_1 = n^x(\varphi^x - R\log c^x) + n^-(\varphi^- - R\log c^-) + n^+(\varphi^+ - R\log c^+) \\ = \sum n_i(\varphi_i - R\log c_i),\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wobei die φ_i nur von Temperatur und Gesamtdruck abhängen.

Die charakteristische Funktion des Leiters sei Φ_2. Die einzige Voraussetzung, welche wir über Φ_2 machen, ist die übliche thermodynamische, d. h. Φ_2 ist eine homogene Funktion ersten Grades von n_2^+ und n_2^- der Mengen Ionen bzw. Elektronen der festen Phase. Denn die gleichzeitige Veränderung von n_2^+ und n_2^- im gleichen Verhältnis, welches einfach einer Veränderung der Gesamtmengen des Metalls äquivalent ist, muß Φ_2 im gleichen Verhältnis verändern.

Jedenfalls aber kann aus rein physikalisch-statistischen Gründen Φ_2 nicht einfach linear in n_2^+ und n_2^- sein.

Wir nehmen an, daß die gesamte charakteristische Funktion Φ des Systems, bestehend aus fester und gasförmiger Phase, gleich der Summe ist, also

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2. \tag{9}$$

Für die Bedingung des Gleichgemisches haben wir

$$\delta \Phi = \delta \Phi_1 + \delta \Phi_2 = 0. \tag{10}$$

Dies ergibt wegen

$$\sum \delta \varphi_i = 0 \quad \text{und} \quad \sum n_i \delta \log c_i = 0 \tag{11}$$

$$\sum (\varphi_i - R \log c_i) \delta n_i + \delta \Phi_2 = 0 \quad \text{oder}$$

$$\left.\begin{aligned}(\varphi^x - R \log c^x) \delta n^x + (\varphi^- - R \log c^-) \delta n^- + (\varphi^+ - R \log c^+) \delta n^+ \\ + \frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2^+} \delta n_2^+ + \frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2^-} \delta n_2^- = 0.\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Aus der Relation

$$\left.\begin{aligned} n^- + n^x + n_2^- &= M^-, \\ n^+ + n^x + n_2^+ &= M^+, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

welche die Gesamtzahl M^- und M^+ der Elektronen bzw. Ionen festlegt, haben wir

$$\left.\begin{aligned} \delta n_2^- &= -\delta n^- - \delta n^x, \\ \delta n_2^+ &= -\delta n^+ - \delta n^x. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Setzt man dies in (12) ein und führt noch die Beziehung ein:

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2^+} = \eta^+, \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2^-} = \eta^-, \tag{15}$$

so erhält man

$$\left.\begin{aligned}(\varphi^x - R \log c^x - \eta^+ - \eta^-) \delta n^x + (\varphi^- - R \log c^- - \eta^-) \delta n^- \\ + (\varphi^+ - R \log c^+ - \eta^+) \delta n^+ = 0.\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Da jetzt die drei Variationen δn^x, δn^- und δn^+ voneinander unabhängig sind, so haben wir:

$$c^x = \frac{(2\pi m^x)^{3/2}}{h^3} (k T)^{5/2} p^{-1} e^{-\frac{E^x}{RT} - \frac{\eta^+ + \eta^-}{R}}, \tag{17}$$

$$c^- = \frac{(2\pi m^-)^{3/2}}{h^3} (k T)^{5/2} p^{-1} e^{-\frac{E^-}{RT} - \frac{\eta^-}{R}}, \tag{18}$$

$$c^+ = \frac{(2\pi m^+)^{3/2}}{h^3} (k T)^{5/2} p^{-1} e^{-\frac{E^+}{RT} - \frac{\eta^+}{R}}. \tag{19}$$

Da gemäß der über $-\Phi_2$ gemachten Voraussetzung η^+ und η^- nur von dem Verhältnis n_2^+/n_2^- oder, was wegen

$$\frac{n_2^+}{n_2^-} = \frac{n_2^+ + n_2^-}{n_2^-} - 1 = \frac{1}{c_2^-} - 1$$

auf dasselbe hinausläuft, von c_2^- abhängen, so haben wir drei Gleichungen zwischen vier Variablen c^x, c^-, c^+ und c_2^-. Die vierte wird durch die Relation

$$c^+ + c^x + c^- = 1 \tag{20}$$

gegeben.

Gleichungen (17) bis (20) bestimmen also vollständig die innere Beschaffenheit der Phasen als Funktion von T und p. Die Gesamtmengen M^- und M^+ gehen dabei gar nicht ein, wie es ja auch nach der Phasenlehre sein muß[1]). Wollen wir die fünf Größen n^x, n^-, n^+, n_2^+, n_2^- selbst finden, so haben wir dann noch die Gleichungen (13) mitzunehmen und M^+ und M^- einzuführen[2]).

Um nun von den Ausdrücken (17) bis (20), welche in c_2^- transzendent sind, Gebrauch zu machen, überlegen wir, daß c_2^+ mit sehr großer Annäherung (bis etwa auf die zehnte Dezimale) gleich $\frac{1}{2}$ ist. Es werden dann η^+ und η^- bloß Funktionen der Temperatur und des Druckes. (Dies im allgemeinen Fall.) Mit den von Schottky und M. v. Laue benutzten Größen μ hängen η^+ und η^- wie folgt zusammen:

$$\eta^+ = \frac{\mu_+}{T}; \quad \eta^- = \frac{\mu_-}{T}. \tag{21}$$

Unter Benutzung von (3) und weiter der Relation

$$i_- = \frac{\varepsilon p^-}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (\varepsilon = \text{Elektronenladung}), \tag{22}$$

---

1) M. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl., S. 201—203.

2) N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **35**, 905, 1926, zitiert als l. c. II.

*

welche den thermionischen Sättigungsstrom i_- mit der Elektronenladung und p^- verknüpft, erhalten wir

$$i_- = \frac{2\pi m^- k^2 \varepsilon}{h^3} T^2 e^{-\frac{E^- + \mu_-}{RT}}, \tag{23}$$

$$i_+ = \frac{2\pi m k^2 \varepsilon}{h^3} T^2 e^{-\frac{E^+ + \mu_+}{RT}}. \tag{24}$$

Der Elektronen- und Ionen-Sättigungsstrom ergibt sich hier als unabhängig vom Gesamtdruck insofern, als man μ_+ und μ_- als vom Druck unabhängig betrachtet.

Jedoch sieht man sofort ein, daß diese Unabhängigkeit nur als erste Näherung zutrifft. Sie ist durch die Näherung $c_2^+ = \frac{1}{2}$ bedingt. Würden wir die Gleichungen (17) und (19) streng nach c^+ c^x c^- und c_2^+ auflösen, so würden c^- und c^+ im allgemeinen nicht umgekehrt proportional mit p sein und p würde im Ausdruck für i_- bzw. i_+ nicht herausfallen. Man kann sagen, daß der Thermioneneffekt von dem Drucke unabhängig ist mit derselben Annäherung, mit welcher man $c_2^+ =$ Const. setzt.

In den Betrachtungen von M. v. Laue[1]) wird die Druckabhängigkeit von vornherein dadurch unberücksichtigt gelassen, daß μ_+ und μ_- als Konstante, also von der Konzentration der Elektronen unabhängig, angesehen werden. Wäre dies nicht der Fall, so müßten vermittelst dieser Konzentration μ_+ und μ_- implizite von p, p_+, p_- (in der v. Laueschen Schreibweise) abhängen, wegen der Konstanz der Gesamtmenge der Elektronen im System. Dann aber würde man von (1), l. c., nicht zu (2) gelangen. Explizite aber brauchen μ_+ und μ_- vom Drucke gar nicht abzuhängen, und der Druckeinfluß in den Endformeln ist davon unabhängig.

Die Bemerkung Schottkys, daß der Druckeinfluß verschwindend klein ist, wird durch diese Überlegung bestätigt. Es bleibt jedoch, wie man sieht, das prinzipielle Ergebnis bestehen, daß ein Druckeinfluß vorhanden ist, was in l. c. II hervorgehoben wurde. Und dies Ergebnis ist von den speziellen Annahmen über die charakteristische Funktion der festen Phase allgemein unabhängig.

Nur in einem Spezialfalle könnte sich eine Unabhängigkeit vom Drucke ergeben, nämlich dann, wenn die Druckabhängigkeit von μ_+ und μ_- eine solche ist, daß sie die explizite vorkommende Druckabhängigkeit gerade kompensiert.

[1]) Berl. Ber. 1923, S. 334.

2. Wir gehen nun zu dem Versuch über, einige mehr bestimmte Aussagen über die Gestalt von μ_+ und μ_- zu machen. Denn nur dann eigentlich gewinnen die erhaltenen Formeln (23) und (24) einen vollständigen physikalischen Inhalt, während sie sonst zum Teil nur leere Formen darstellen.

Es handelt sich also um die Berechnung der freien Energie des Metalls in ihrer Abhängigkeit von Elektronen bzw. Ionenmengen. Bei einer kinetisch-statistischen Behandlung des Problems läuft dies auf die Berechnung der Planckschen Zustandssumme hinaus, unter Zugrundelegung gewisser Annahmen über die Konstitution des Metalls.

Da wir bei hohen Temperaturen, bei welchen der Thermioneneffekt zur Beobachtung kommt, uns im „klassischen" Gebiet befinden, können wir ohne Bedenken den Gleichverteilungssatz anwenden. Auch die Zustandssumme ersetzen wir durch ein Zustandsintegral, welches wir mit Z bezeichnen.

Es gilt dann für die freie Energie F

$$F = -kT\log Z = -kT\log\int e^{-\frac{\bar{E}}{kT}}\,dp_i\ldots dq_i. \tag{25}$$

Es handelt sich also darum, den Ausdruck für die Energie $\bar{E}$ zu ermitteln.

Diese besteht nun im allgemeinen Falle aus drei Anteilen: erstens der Energie O beim absoluten Nullpunkt, dann aus der Schwingungsenergie der Atome als Ganzes, welcher Anteil durch

$$\frac{1}{2}\sum_1^{3n}(p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) \tag{26}$$

gegeben ist. Dabei bedeuten: n die Anzahl der Atome, welche mit der Anzahl der positiven Ionen identisch ist; q_i und p_i die Normalkoordinaten und zugehörigen Impulse.

Als dritter Anteil kommt noch die Energie der Elektronen selbst. Von diesem wissen wir eigentlich nichts Bestimmtes. Aus der Tatsache aber, daß die spezifische Wärme der Elektronen in Metallen verschwindend klein ist, können wir schließen, daß dieser Anteil nur ein sehr unbeträchtliches, von der Temperatur abhängendes Glied in dem endgültigen Ausdrucke für die freie Energie ergeben wird. Im folgenden werden wir dieses Glied mit

$$\beta(T)$$

bezeichnen.

Unter diesen Voraussetzungen erhalten wir in der bekannten Weise wegen $n = n_+$ (= Anzahl der positiven Ionen)

$$F = O + \beta(T) - 3\,k\,T\,n_+ \log \frac{k\,T}{\tilde{\nu}}, \tag{27}$$

wobei $\tilde{\nu}$ durch

$$\tilde{\nu}^{3\,n_+} = \prod_{i=1}^{i=3\,n_+} \nu_i \tag{28}$$

gegeben ist.

Für μ_+ und μ_- erhalten wir folgende Ausdrücke:

$$\mu_+ = -N\Big(\frac{\partial O}{\partial n_+} + \frac{\partial \beta(T)}{\partial n_+} - 3\,k\,T \log k\,T + 3\,k\,T \log \tilde{\nu} + \frac{3\,k\,T\,n_+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n_+}\Big) \tag{29}$$

und

$$\mu_- = -N\Big(\frac{\partial O}{\partial n_-} + \frac{\partial \beta(T)}{\partial n_-} + \frac{3\,k\,T\,n_+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n_-}\Big). \tag{30}$$

Dabei ist zu beachten, daß n_2^+ und n_2^- in (15) die Anzahl der Mole sind, während n_+ und n_- die Anzahl von betreffenden Moleküle darstellen. Daher auch der Faktor N in (33) und (34), wegen

$$n_+ = N n_2^+; \quad n_- = N n_2^-.$$

wo N die Avogadrosche Konstante ist.

Ist F, unseren Voraussetzungen gemäß, eine homogene Funktion ersten Grades in n^+ und n^-, so müssen μ_+ und μ_- nur vom Verhältnis n^+/n^- abhängen. Dem widerspricht nicht das Vorkommen von n_+ im letzten Gliede von μ_+ bzw. μ_-. Denn ist $\tilde{\nu}$ eine Funktion von n^+/n^-, so gilt

$$\frac{n^+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n^+} = \frac{n^+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial \frac{n^+}{n^-}} \frac{\partial}{\partial n^+}\Big(\frac{n^+}{n^-}\Big) = \frac{1}{\tilde{\nu}} \frac{n^+}{n^-} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial \frac{n^+}{n^-}}.$$

In den Ausdrücken (34) ist nun $\partial O/\partial n_-$ nicht einfach gleich der Arbeit, welche zu leisten ist, um ein Elektron von der Oberfläche des Metalls ins Unendliche zu entfernen. Dies wäre nur der Fall, wenn O in n_- linear wäre.

Geht man aber zu der Annäherung über, welche von (18) zu (23) führt, nimmt also n^- sowie n^+ als konstant an, so kann man mit derselben Annäherung $\partial O/\partial n_-$ als Austrittsarbeit eines Elektrons, $\partial O/\partial n_+$ als diejenige eines Ions ansehen. Es werden dann $\partial O/\partial n_-$ und $\partial O/\partial n_+$

für den gegebenen Stoff charakteristische Konstante. Dies vorausgesetzt, ergibt (30) in (23) eingesetzt:

$$i_- = \frac{2\pi m^- k^2 \varepsilon}{h^3} T^2 e^{-\frac{E^- - N\left(\frac{\partial O}{\partial n_-} + \frac{\partial \beta}{\partial n_-} + \frac{3kTn^+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n_-}\right)}{RT}}. \tag{31}$$

Wegen der Kleinheit von σ ist β und $\partial \beta / \partial n_-$ auch sehr klein. Nimmt man ferner an, daß $\partial \tilde{\nu} / \partial n_-$ klein ist, und vernachlässigt das $\partial \tilde{\nu} / \partial n_-$ enthaltende Glied, so wird

$$i_- = \frac{2\pi m^- k^2 \varepsilon}{h^3} T^2 e^{-\frac{\psi}{T}}, \tag{32}$$

wo

$$\psi = \frac{E^-}{R} - \frac{1}{k} \frac{\partial O}{\partial n_-} \tag{33}$$

eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist. Wir erhalten also als Näherung die Richardson-Dushmansche Formel.

Das Glied mit $\partial O / \partial n_-$ in (33) bringt dabei den Einfluß der eigentlichen Austrittsarbeit (bei Abwesenheit der anderen störenden Kräfte) zum Ausdruck. In E^- sind dagegen solche Fernwirkungen eingeschlossen, welche von der Bildkraft und anderen elektrostatischen Kraftwirkungen herrühren.

Nimmt man aber an, daß das Glied mit $\partial \nu / \partial n_-$ so groß ist, daß man es nicht vernachlässigen darf, so erhält man wieder eine Formel von der Gestalt von (32), nur wird jetzt die Konstante

$$\frac{2\pi m^- k^2 \varepsilon}{h^3}$$

um den Faktor

$$e^{\frac{3n_+}{\nu} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n_-}}$$

verändert.

Die Konstante A der Richardson-Dushmanschen Formel kann also nur dann universell sein, wenn

$$\partial \tilde{\nu} / \partial n_-$$

verschwindet. Dies dürfte wohl bei reinen Metallen zutreffen in dem Falle, daß die Elektronen entweder ein Raumgitter bilden, oder, wie es sich J. Frenkel[1]) neuerdings vorstellt, ein jedes Elektron nicht einem individuellen Atom angehört, sondern dem Metall als Ganzem. In diesem Falle wird das Hinwegnehmen eines Elektrons die Bewegung der benachbarten Atomionen ziemlich wenig beeinflussen.

[1]) Phys. Rev. **25**, 671, 1925.

Fassen wir aber eine heteropolare Verbindung $X^+ Y^-$ ins Auge. Das X-Atom hat hier ein Elektron verloren, und dieses haftet an Y. Wir dürfen wohl annehmen, daß es bei dem Thermioneneffekt sich um das Heraustreten eben dieses Valenzelektrons handelt, und nicht etwa von Elektronen aus inneren Schalen. Der Verlust eines Elektrons in diesem Falle macht Y^- von einem negativ geladenen Atom zu einem neutralen und dies würde dessen Bewegung sehr beträchtlich beeinflussen. Es ist also von vornherein zu erwarten, daß bei heteropolaren Verbindungen $\partial \tilde{\nu} / \partial n_-$ viel größer als bei reinen Metallen sein wird. Dies dürfte vielleicht die Abweichungen der A-Konstante vom universellen Werte bei Oxyden erklären [1]).

Etwas Ähnliches muß stattfinden, wenn wir eine sehr dünne (monoatomische) Schicht eines Stoffes, welcher an der Oberfläche eines anderen adsorbiert ist, betrachten. Man wird sich vorstellen, daß das adsorbierte Atom als Ganzes festgehalten wird. Der Verlust eines Elektrons würde das Atom in ein Ion verwandeln, und derart eine sehr beträchtliche Veränderung der auf dasselbe wirkenden Kraft bzw. seiner Schwingungszahl hervorrufen. Das Glied $\partial \tilde{\nu} / \partial n_-$ müßte bei einer adsorbierten Schicht deshalb viel größer sein, als bei reiner Metalloberfläche, und es müssen sich große Abweichungen von dem universellen Werte für A ergeben. Tatsächlich ist dies auch der Fall nach den Beobachtungen von K. H. Kingdon [2]).

Alle diese Schlüsse gelten natürlich nur so lange, als wir die Annahme machen, daß die in E^- enthaltenen elektrostatischen Wirkungen keine beträchtliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Bis dies nicht nachgewiesen ist, kann man natürlich nicht behaupten, daß die Abweichungen von dem universellen Werte von „A" durch das Nichtverschwinden von

$$\partial \tilde{\nu} / \partial n_-$$

sich erklären [3]). Der eingehenden Diskussion dieser Frage soll eine nächste Arbeit gewidmet werden. Hier sei nur kurz folgendes erwähnt. Daß an der gesamten Austrittsarbeit der Elektronen eine an der Metalloberfläche sich befindende elektrische Doppelschicht einen beträchtlichen Betrag ausmachen soll, ist wohl anzunehmen. Deren Existenz wird aus den „Virialsätzen" gefolgert [4]). Gegen eine starke Temperaturabhängigkeit

[1]) Vgl. R. L. Kohler, Phys. Rev. **24**, 510, 1924.

[2]) K. H. Kingdon, Phys. Rev. **24**, 510, 1924.

[3]) Darauf machte mich brieflich Herr W. Schottky besonders aufmerksam. Dafür, wie auch für mehrere andere kritische Bemerkungen, möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

[4]) W. Schottky, Phys. ZS. **21**, 232—241, 1920.

des Momentes dieser Schicht spricht aber die Überlegung, daß dieses Moment im gleichen Maße mit der Temperatur sich verändern muß wie die Oberflächenenergie. Letztere aber wird sich ungefähr in derselben Weise verändern wie die innere Sublimationswärme, also relativ sehr wenig[1]).

Unter Benutzung von (24) und (29) erhält man einen Ausdruck für den positiven Sättigungsstrom

$$i_+ = \frac{2\pi m k^{-1} \varepsilon \tilde{\nu}}{h^3} e^{-\frac{3 n_+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n_+}} T^{-1} e^{-\frac{E^+ - N\left(\frac{\partial O}{\partial n_+} + \frac{\partial \beta}{\partial n_+}\right)}{RT}} . \qquad (34)$$

Zusammenfassung.

1. Ohne die speziellen Annahmen über die charakteristische Funktion Φ_2 der festen Phase zu machen, werden die Elektronenemission, Ionenemission und das Verdampfen eines erhitzten Körpers vom einheitlichen Standpunkt unter Heranziehen der Phasenregel behandelt.

Es stellt sich heraus, daß der in den vorhergehenden Veröffentlichungen[1]) besprochene Einfluß des Gesamtdruckes auf den Thermionenstrom, unabhängig von den speziellen Annahmen über Φ_2, sehr gering ist und mit derselben Annäherung vernachlässigt werden kann, mit welcher man das Verhältnis n^+/n^- der Zahl der positiven Ionen im Metall zu dem der Elektronen als von der Temperatur unabhängig annehmen darf.

2. Es wird ferner ein Ansatz für die freie Energie der festen Phase gegeben. Dieser wird durch die Berechnung der Zustandssumme gewonnen, unter möglichster Vermeidung von speziellen Hypothesen über die Elektronen im Innern der festen Phase.

3. Der so erhaltene Ausdruck für die freie Energie, in die allgemeine Formel eingesetzt, ergibt eine Formel für den Thermionenstrom, welche der Abweichungen der A-Konstante in der Richardsonschen Formel von dem von S. Dushman postulierten universellen Werte, bei Oxyden und adsorbierten Metallschichten vielleicht Rechnung zu tragen vermag.

East Pittsburgh, Pa., Januar 1926. Research Department. Westinghouse Electric & Manufacturing Co.

[1]) In einer nach dem Einsenden dieser Arbeit erschienenen Abhandlung (Phys. Rev. **27**, 173, 1926) kommt P. W. Bridgman zu der Folgerung, daß die notwendige und hinreichende Bedingung der Universalität von A die Gleichheit der spezifischen Wärme der neutralen Atome und der nach Elektronenemission zurückbleibenden positiven Ionen sei. Dies ist sachlich mit der Forderung $\partial \tilde{\nu}/\partial n_- = 0$ identisch. Wegen der Vernachlässigung der Doppelschicht bleibt gegen Bridgmans Schlußweise derselbe Einwand bestehen.



Notiz zur Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Erregungsspannung.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Eingegangen am 16. März 1926.)

Ergänzende Bemerkung zu den theoretischen Betrachtungen von Hrn. Stumpen über den von ihm nachgewiesenen, vom Verfasser bereits früher auf theoretischem Wege gefolgerten Intensitätseffekt.

In einer schönen und wichtigen Experimentaluntersuchung hat Hr. Stumpen soeben nachgewiesen[1]), daß bei den Linien der L-Serie gegenüber dem normalen Intensitätsanstieg eine systematische Intensitätssteigerung einsetzt, sobald die Röhrenspannung das Anregungspotential der K-Serie überschreitet. Das Vorhandensein dieses Effektes, von dem schon Hr. Kettmann eine Andeutung fand[2]), war bereits vor längerer Zeit auf Grund der bekannten Kosselschen Vorstellungen vom Mechanismus der Röntgenlinien-Emission vorausgesehen worden[3]), worauf auch Hr. Stumpen hinweist. Den Anlaß hierzu bot die damals von anderer Seite wegen des scheinbaren Auftretens verschiedener „Kombinationsdefekte" vorübergehend in Zweifel gezogene exakte Gültigkeit der Bohrschen Frequenzbedingung im Gebiet der Röntgenlinien. Es war naheliegend, einen Ausweg zu suchen, welcher dieses fundamentale Gesetz und damit die Allgemeingültigkeit des Kombinationsprinzips dennoch beizubehalten gestattete. Der erste diesbezügliche Ansatz, den Hr. Stumpen allein näher bespricht, war auf eine versuchsweise Abänderung des Emissionsmechanismus der Röntgenlinien gegründet, welche durch das Fehlen des eingangs erwähnten Intensitätseffektes hätte gekennzeichnet sein müssen. Seitdem es aber gelungen ist, sämtliche bekannten Röntgenlinien in ein einheitliches Energieniveau-Schema einzuordnen[4]), konnte nicht der geringste Zweifel mehr darüber bestehen, daß der Kosselsche Emissionsmechanismus bei Annahme genügend zahlreicher Feinstrukturniveaus mit der exakten Frequenzbedingung auf das vollkommenste zusammenstimmt.

Wien, II. Physik. Institut d. Universität, 15. März 1926.

---

[1]) H. Stumpen, ZS. f. Phys. **36**, 1, 1926.

[2]) G. Kettmann, ebenda **18**, 359, 1923.

[3]) A. Smekal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 149, 1919.

[4]) A. Smekal, Wien. Anz. 10. Februar 1921; ZS. f. Phys. **5**, 91, 121, 1921; D. Coster, ZS. f. Phys. **5**, 139, 1921; **6**, 185, 1921.



Berichtigungen

1. zu H. Schüler,

Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten[1]).

Zur Vermeidung von Mißverständnissen, die durch ungenaue Punktierung der Spektrallinien entstehen könnten, ist Fig. 7, S. 329, mit genauer Punktierung noch einmal wiedergegeben.

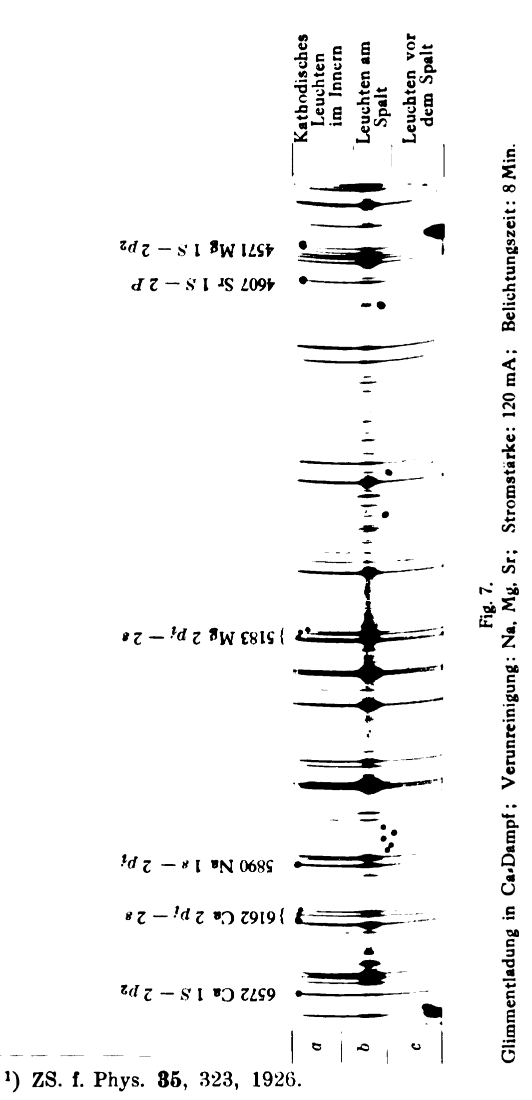


Fig. 7.
Glimmentladung in Ca-Dampf; Verunreinigung: Na, Mg, Sr; Stromstärke: 120 mA; Belichtungszeit: 8 Min.

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.

2. zu H. Schüler und K. L. Wolf,

Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. II [1]).

Es ist Fig. 2a Ca noch einmal reproduziert, weil die Lage von H_β falsch punktiert ist.

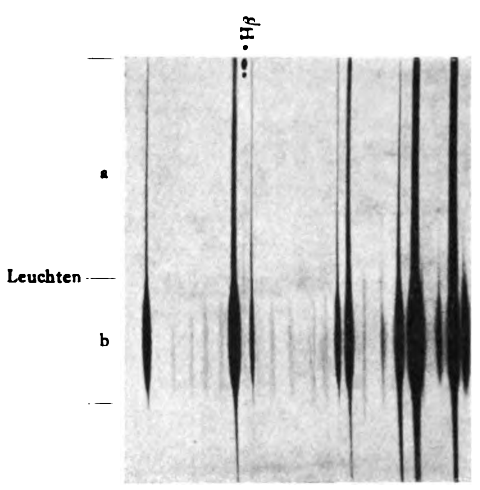


Fig. 2a. Ca.

Anmerkung 5, S. 478, ist dahin richtig zu stellen, daß die von Paschen an der Seriengrenze beobachteten kontinuierlichen Emissionsspektra sich nicht auf die Balmerserie, sondern auf die im Ultraviolett liegenden He-Serien beziehen.

S. 479 lies: Stark zeigt, daß das kontinuierliche Wasserstoffspektrum nicht dem Molekül, A. Carst, daß es nicht dem Atom zugeschrieben werden darf.

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 477, 1926.

Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel.

Von **Clemens Schaefer** und **Bernhard Philipps** in Marburg (Lahn).

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1926.)

In einer soeben erschienenen Arbeit „On the Analysis of Certain Molecular Spectra" von David M. Dennison[1]) werden unter anderem auch gewisse Schlüsse auf die Trägheitsmomente und die Gestalt der CO_2-Molekel gezogen. Diese Schlüsse stimmen in allem wesentlichen mit Ergebnissen überein, die wir schon seit mehr als Jahresfrist besaßen und die von dem einen von uns (Schaefer) im Februar 1925 auf der Gauversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Göttingen vorgetragen wurden. Eine Unstimmigkeit, die, wie wir jetzt glauben, nur eine scheinbare ist, sowie der Wunsch, in diesem Punkte die Experimente noch einmal zu wiederholen, haben uns bisher veranlaßt, die Drucklegung unserer Ergebnisse herauszuzögern; da es uns indessen aus äußeren Gründen vorläufig doch nicht möglich sein wird, die oben angedeuteten Versuche mit besseren Mitteln zu wiederholen, wollen wir nunmehr unsere Ergebnisse in Kürze darlegen, namentlich da wir glauben, erheblich mehr Material zur Stütze der Dennisonschen Darlegungen beibringen zu können, als ihm selbst zur Verfügung stand.

§ 1. Das Absorptionsspektrum von CO_2. Schon längst bekannt sind die drei Banden der Kohlensäure bei $\nu_1 = 2{,}7\,\mu$, $\nu_2 = 4{,}25\,\mu$ und $\nu_3 = 14{,}8\,\mu$[2]). Bestimmte Unstimmigkeiten[3]) veranlaßten uns, zunächst diese Banden noch einmal einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

A. Die Bande ν_1 bei etwa $2{,}7\,\mu$. Diese erwies sich als zweifaches Dublett, so wie die Fig. 1 es nach unseren Messungen zeigt. Als wir dieselben gerade beendigt hatten, erschien eine Arbeit von E. F. Barker[4]), der dieselbe Bande und die Bande ν_2 bei $4{,}25\,\mu$ mit Gitter (und Prismavorzerlegung) aufgelöst hat. Seine Apparatur ist der unserigen weit überlegen, da sie ein viel größeres Auflösungsvermögen besitzt, und daher kann gar kein Zweifel darüber bestehen, daß seine Messungs-

[1]) D. M. Dennison, Phil. Mag. (7) **1**, 195, 1926.
[2]) Daß wir hier der Kürze halber die Schwingungszahlen (ν) den Wellenlängen gleich gesetzt haben, wird wohl keinen Irrtum hervorrufen.
[3]) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1150, 1913.
[4]) E. F. Barker, Astrophys. Journ. **55**, 391, 1922.

ergebnisse genauer sind als die unserigen, namentlich in dem Punkte, der die kleinen Abstände der einzelnen Dubletts bei 2,7 μ betrifft; derartige Messungen liegen bei uns schon hart an der Grenze der Meßgenauigkeit; dagegen kann der Abstand der Schwerpunkte beider Dubletts voneinander auch von uns mit Sicherheit gemessen werden.

Wir geben im folgenden hier nur die genaueren Barkerschen Werte an:

$$\left.\begin{array}{l} 2{,}688\,\mu^{1)} \begin{array}{l} \nearrow 2{,}677\,\mu \\ \searrow 2{,}698\,\mu \end{array} \\ 2{,}765\,\mu \begin{array}{l} \nearrow 2{,}753\,\mu \\ \searrow 2{,}776\,\mu \end{array} \end{array}\right\} \qquad (1)$$

Um aber einen Vergleich mit unseren Daten zu ermöglichen, sei angeführt, daß bei Barker nach (1) die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ bei dem kurz-

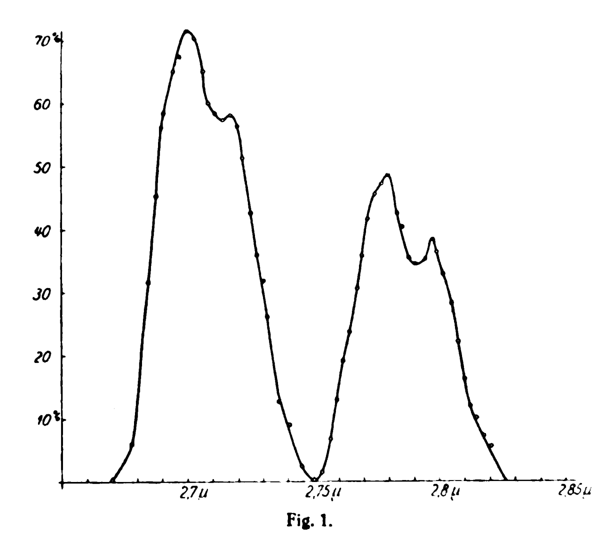


Fig. 1.

welligeren Dublett sich gleich $2{,}698\,\mu - 2{,}677\,\mu = 21\,\mathrm{m}\mu$ ergibt. Unsere Messungen ergaben der Reihe nach folgende Werte:

$$\Delta\lambda = 25;\ 21;\ 17;\ 21;\ 22;\ 21;\ 20;\ 22;\ 17\,\mathrm{m}\mu,$$

im Mittel also $\Delta\lambda = 20{,}6\,\mathrm{m}\mu$, d. h. sehr gut übereinstimmend mit dem Barkerschen Werte. Etwas weniger gut stimmt unser $\Delta\lambda$-Wert für das langwelligere Dublett mit dem Barkerschen Werte von 23 mμ

[1]) Die an erster Stelle stehenden Zahlen sind das Mittel aus den beiden Komponenten.



überein; doch zweifeln wir, wie gesagt, nicht daran, daß die Barkerschen Messungen hier die zuverlässigeren sind.

Der große Abstand der beiden Dublettschwerpunkte ergab sich sowohl bei Barker als bei uns zu 77 mμ, und hier betrachten wir unser Ergebnis als gleich sicher mit dem Barkerschen Werte.

Von experimentellen Details ist vielleicht noch zu erwähnen, daß unser Absorptionsrohr mit Steinsalzplatten (für das kurzwelligere Dublett zweilen auch mit Glimmerblättchen) verschlossen war; seine Länge betrug hier 5 cm, der Druck der Kohlensäure 1 Atmosphäre. Die maximale Absorption betrug in jedem Dublett etwa 70 Proz.

B. Die Bande ν_2 bei 4,25 μ. Daß die Bande bei 4,25 μ komplexen Charakter haben müsse, wurde zuerst auf indirektem Wege von dem einen von uns [Schaefer][1]) geschlossen; dann hat E. v. Bahr[2]) die erste Andeutung der Doppelbandenstruktur wirklich gefunden. Diese Messungen von Frl. v. Bahr haben wir trotz vieler Bemühungen nicht wesentlich an Genauigkeit übertreffen können. Da auch gleichzeitig die schon erwähnte Arbeit von Barker erschien, haben wir die Messungen an dieser Bande abgebrochen, da es mit unseren Mitteln doch aussichtslos war, damit zu konkurrieren. Wir geben daher auch hier die Barkerschen Ergebnisse an:

$$\left.\begin{array}{l} 4{,}280\,\mu \\ 4{,}255\,\mu \end{array}\right\} \Delta\lambda = 25\ \mathrm{m}\mu. \tag{2}$$

Wir selbst benutzten die Kohlensäure der Zimmerluft zu unseren Versuchen; auf eine Atmosphäre reduziert, würde sie einer Schichtdicke von 0,2 cm entsprochen haben. Die maximale Absorption betrug dabei 80 Proz.; es ist ja bekannt, daß diese Bande die stärkste der CO_2 ist.

C. Die Bande ν_3 bei etwa 14,7 μ. Diese Bande ist bereits von Burmeister[3]) als Doppelbande erkannt worden; er fand die beiden Maxima bei 14,7 μ und bei 15,05 μ, was einer mittleren Wellenlänge von 14,87 μ und einem $\Delta\lambda$-Wert von 35 mμ entspricht. Wir haben die Untersuchung von neuem mit einem Absorptionsrohr von 0,2 cm Schichtdicke bei 1 Atmosphäre Druck vorgenommen und erhielten im Mittel einen Abstand der beiden Dublettkomponenten $\Delta\lambda = 36$ mμ. Trotz dieser guten Übereinstimmung mit Burmeisters Ergebnis, ist uns dieses

[1]) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **16**, 92, 1905.
[2]) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 712, 1913.
[3]) W. Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 610, 1913.

Resultat zweifelhaft und bei genauerer Prüfung schließlich immer weniger beweisend erschienen. Denn die CO_2 der Zimmerluft absorbiert die hier in Frage stehenden Spektralbezirke schon so erheblich, daß eine wirklich genaue Messung nur möglich ist, wenn die ganze Apparatur in einem kohlensäurefreien Kasten untergebracht werden kann, was uns bisher nicht möglich war. Der Wunsch, hier ein absolut sicheres Ergebnis zu erlangen, ist es hauptsächlich gewesen, der die Publikation unserer Ergebnisse bisher verhindert hat. Wir sind heute davon überzeugt, daß der von Burmeister und uns gefundene $\Delta\lambda$-Wert nicht begründet, sondern sogar unrichtig ist. Wir kommen später noch auf diese Frage zurück.

D. Eine neue einfache Bande bei 1,465 μ. Bei einer Schichtdicke von 100 cm und einem Drucke von 8 Atmosphären fand sich ein schwaches Maximum (maximale Absorption 27 Proz.) bei

$$1{,}465\,\mu \tag{3}$$

das mit unseren Mitteln nicht weiter aufgelöst werden konnte. Wir fanden keinerlei Andeutung irgendwelcher Struktur; der in der Nähe liegende Streifen des H_2O-Dampfes bei 1,37 μ war deutlich von unserer Bande abgehoben.

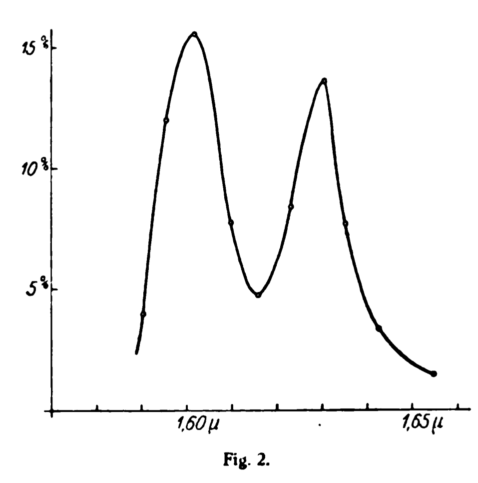


Fig. 2.

E. Eine neue Doppelbande bei der mittleren Wellenlänge 1,615 μ. Unter denselben Bedingungen (100 cm Schichtdicke, 1 Atm. Druck) fanden wir eine Doppelbande bei etwa 1,61 μ, die sich in die beiden Teilmaxima

$$\left.\begin{matrix} 1{,}602\,\mu \\ 1{,}629\,\mu \end{matrix}\right\} \Delta\lambda = 27\,\mathrm{m}\mu \tag{4}$$

(Fig. 2) aufspaltete. Ob die beiden Teilbanden selbst noch eine Struktur besitzen, konnte nicht nachgewiesen werden, die maximale Absorption betrug 15 Proz.

F. Ein neues Doppel-Dublett bei etwa 2 μ. Bei einer Schichtdicke von 100 cm und 1 Atm. Druck fanden wir weiter eine Doppelbande bei etwa 2 μ, deren jede Komponente sich noch in ein Dublett

aufspaltete; die Verhältnisse liegen also hier ganz analog wie bei der ν_1-Bande bei 2,7 μ. Die von uns gemessenen Daten sind:

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}996\,\mu \begin{cases} 1{,}991\,\mu \\ 1{,}999\,\mu \end{cases} \Delta\lambda = 8\,\mathrm{m}\mu \\ 2{,}043\,\mu \begin{cases} 2{,}039\,\mu \\ 2{,}048\,\mu \end{cases} \Delta\lambda = 9\,\mathrm{m}\mu \end{array}\right\} \quad (5)$$

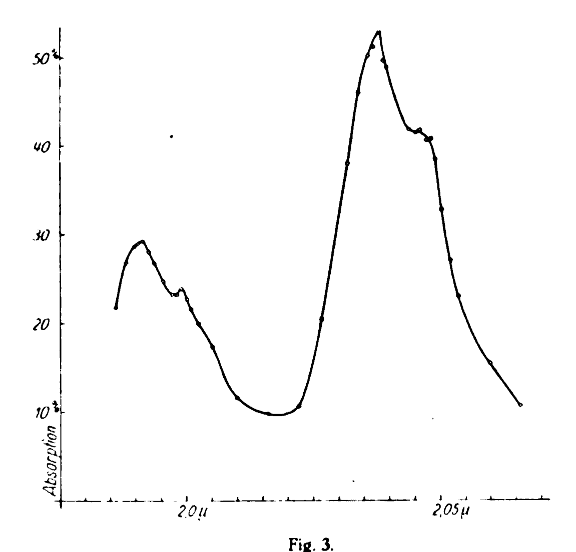


Fig. 3.

Unsere Messungen sind in Fig. 3 dargestellt. Die maximale Absorption betrug bei dem kurzwelligeren Dublett 30 Proz., bei dem langwelligeren 50 Proz.

G. Ein neues Dublett bei der mittleren Wellenlänge 2,092 μ. Unter denselben Bedingungen wie unter F fanden wir noch ein einfaches Dublett (Fig. 4) mit folgenden Komponenten:

$$\left.\begin{array}{l} 2{,}087\,\mu \\ 2{,}098\,\mu \end{array}\right\} \Delta\lambda = 11\,\mathrm{m}\mu. \quad (6)$$

Die maximale Absorption betrug 20 Proz.

Was die in Gleichung (5) und (6) gemessenen Werte von $\Delta\lambda$ angeht, die sämtlich in der Größenordnung von 10 mμ sind, gilt dasselbe, was wir unter A gesagt haben: Diese Werte können mit einem ziemlich erheblichen Fehler behaftet sein, den wir auf etwa $\pm$ 5 mμ veranschlagen. Und zwar mißt man im allgemeinen bei zu kleinem Auflösungsvermögen

des Apparates zu kleine $\Delta\lambda$-Werte, so daß man a priori die Vermutung haben kann, daß die gemessenen Werte zu klein sein werden. Auch im folgenden gilt dies von allen Abständen derselben Größenordnung.

H. Ein neues Dublett bei der mittleren Wellenlänge $3{,}277\,\mu$. Bei einer Schichtdicke von 100 cm und 11 Atm. Druck fanden wir ein Dublett mit den Komponenten:

$$\left.\begin{array}{l}3{,}268\,\mu\\3{,}286\,\mu\end{array}\right\}\Delta\lambda = 18\,\mathrm{m}\mu. \tag{7}$$

Die maximale Absorption betrug 34 Proz.

I. Ein neues Dublett bei der mittleren Wellenlänge $4{,}88\,\mu$. Bei 100 cm Schichtdicke und 1 Atm. Druck fand sich noch ein Dublett mit 20 Proz. maximaler Absorption und den Komponenten:

$$\left.\begin{array}{l}4{,}855\,\mu\\4{,}900\,\mu\end{array}\right\}\Delta\lambda = 45\,\mathrm{m}\mu. \tag{8}$$

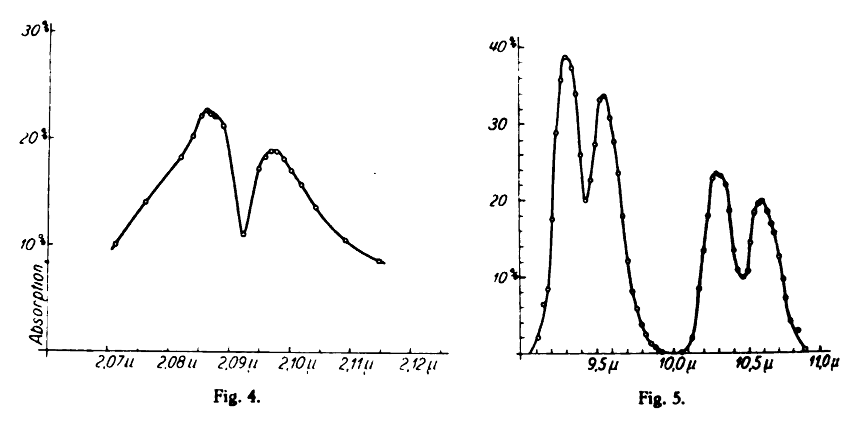


Fig. 4. Fig. 5.

K. Ein neues Doppeldublett bei der mittleren Wellenlänge $9{,}92\,\mu$. Bei 8 Atm. Druck und 100 cm Schichtdicke ergab sich noch folgende Absorptionsbande (Fig. 5):

$$\left.\begin{array}{l} 9{,}425\,\mu \begin{cases} 9{,}30\,\mu \\ 9{,}55\,\mu \end{cases} \Delta\lambda = 220\,\mathrm{m}\mu \\ 10{,}421\,\mu \begin{cases} 10{,}27\,\mu \\ 10{,}57\,\mu \end{cases} \Delta\lambda = 300\,\mathrm{m}\mu \end{array}\right| \tag{9}$$

Der Abstand der mittleren Dublettwellenlänge ist gleich $0{,}995\,\mu$: die sämtlichen hier auftretenden Abstände sind überhaupt so beträchtlich,

daß sie mit großer Sicherheit verbürgt werden können. Die Struktur dieser Bande ist ganz analog derjenigen, wie sie die ν_1-Bande bei 2,7 μ und die vorhin unter F. besprochene Bande bei 2 μ besitzen.

L. Eine neue Bande bei 12,7 μ. Bei der Untersuchung der bekannten ν_3-Bande fand sich auf der kurzwelligen Seite eine stets auftretende Ausbuchtung der Kurve (Fig. 6), die sich bei genauer Untersuchung als ein neues Absorptionsband erwies, das aller Wahrscheinlichkeit zu der ν_3-Bande 14,7 μ zugehörig ist. Es wurde leider versäumt,

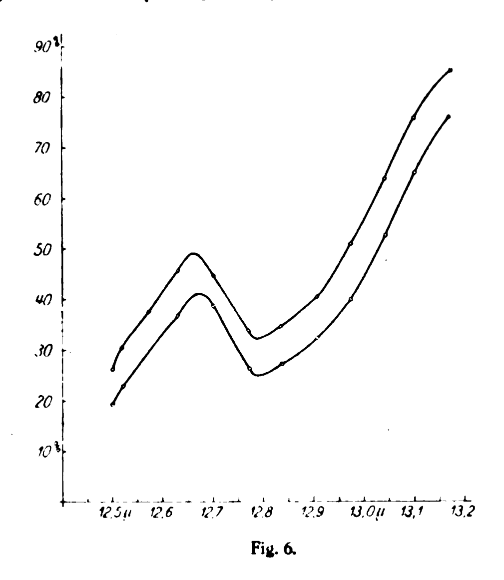


Fig. 6.

zu untersuchen, ob dieses neue Band ein Dublett ist. Nehmen wir dies einmal an — wir werden später Gründe dafür beibringen —, so hätten wir durch Zusammenfassen dieser neuen Bande mit der ν_3-Bande im ganzen folgende Struktur, die wieder der Zusammensetzung der ν_1-Bande bei 2,7 μ sowie den unter F. und K. besprochenen Banden entspricht:

$$\left.\begin{array}{l} 12{,}7\,\mu \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} \text{nicht gemessen,} \\ 14{,}78\,\mu \left\langle \begin{array}{l} 14{,}70\,\mu \\ 15{,}05\,\mu \end{array} \right\} \Delta\lambda = 350\,\mathrm{m}\mu. \end{array}\right\} \qquad (10)$$

Als Abstand der mittleren Wellenlängen der beiden Komponenten ergibt sich hier der sehr große Wert von 2,17 μ. Zu bemerken ist noch, daß die neue Bande bei 12,7 μ eine maximale Absorption von 40 Proz. bei 100 cm Schichtdicke und 8 Atm. Druck aufwies.

§ 2. Kombinationsfrequenzen. Wenn man alle im vorhergehenden besprochenen, alten und neuen, Absorptionsbanden der Kohlensäure gleichgültig, ob sie Struktur haben oder nicht, für einen Moment als einfach auffaßt, d. h. gegebenenfalls die mittleren Wellenlängen einsetzt, so erhält man folgende Tabelle 1, aus der hervorgeht, daß sämtliche beobachteten neuen Frequenzen sich als Kombinationsschwingungen der drei alten ν_1, ν_2, ν_3 nach dem Schema berechnen:

$$\nu = \Delta n_1 \cdot \nu_1 + \Delta n_2 \cdot \nu_2 + \Delta n_3 \cdot \nu_3 = \Sigma \Delta n_s \cdot \nu_s, \qquad (11)$$

wo die Δn_s ganze Zahlen sind; aus Intensitätsgründen sind natürlich nur kleine ganze Zahlen zu erwarten.

Man erkennt, daß sich tatsächlich sämtliche beobachteten Banden als Kombinationsfrequenzen der drei als Grundschwingungen betrachteten Banden ν_1, ν_2, ν_3 auffassen lassen. Die Abweichungen sind in der üblichen Größenordnung: sie würden sich verkleinern, wenn auf die „Verstimmung" gemäß der exakten Theorie gegenüber der einfachen Formel (11) Rücksicht genommen würde.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Bande	Mittl. Wellenlänge beobachtet μ	Kombination	Mittl. Wellenlänge berechnet μ	Δn_1	Δn_2	Δn_3
A	2,72	ν_1	—	1	0	0
B	4,25	ν_2	—	0	1	0
C	14,87	ν_3	—	0	0	1
D	1,465	$3\,\nu_2$	1,417	0	3	0
E	1,615	$\nu_1 + \nu_2$	1,670	1	1	0
F	2,020	$2\,\nu_1 - \nu_2$	2,033	2	−1	0
G	2,092	$2\,\nu_2$	2,125	0	2	0
H	3,277	$\nu_2 + \nu_3$	3,318	0	1	1
J	4,880	$3\,\nu_3$	4,960	0	0	3
K	9,920	$2\,\nu_2 - \nu_1$	9,70	−1	2	0

Aus quantentheoretischen Gründen[1]) hat man im allgemeinen nur positive Werte Δn_s in Gleichung (11) zu erwarten: in der Tat hat z. B. Hettner sowohl bei Wasserdampf als auch bei späteren Untersuchungen niemals negative Werte der Δn_s, d. h. keine Differenzschwingungen, gefunden. In unserer Tabelle dagegen treten solche auf. Allerdings könnte die Schwingung (F) bei 2,02 μ formal fast ebenso gut als $(\nu_1 + 2\,\nu_3)$ aufgefaßt werden, was uns allerdings aus anderen Gründen, auf die wir gleich zurückkommen, unwahrscheinlich ist: aber unter

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. 1, 345, 1920; 31, 276, 1925.

keinen Umständen kann das Doppeldublett (K) bei der mittleren Wellenlänge 9,920 μ anders als durch Differenzschwingungen erklärt werden. Da dasselbe nur bei hohem Druck und bei großer Schichtdicke zu beobachten ist, heißt dies, daß nur wenige Molekeln in diesem Zustand sein werden, was also mit der quantentheoretischen Forderung, daß Differenzschwingungen äußerst kleine Intensität haben sollen, durchaus harmoniert.

Man erkennt aus der Tabelle 1, daß die Oktave $2\nu_3$ nicht auftritt; da wir besonders danach gesucht haben, glauben wir dies Ergebnis als sicher hinstellen zu können; dagegen tritt die Duodezime $3\nu_3$ sicher auf. Unter diesen Umständen ist es natürlich nicht wahrscheinlich, daß die Oktave $2\nu_3$ in einer Kombinationsschwingung zu finden ist, und deshalb haben wir auch oben die Deutung der Wellenlänge 2,020 μ als $(\nu_1 + 2\nu_3)$ ablehnen zu müssen geglaubt.

§ 3. Die Gestalt der CO_2-Molekel. Es fragt sich, was man aus diesen Ergebnissen für die Gestalt der CO_2-Molekel schließen kann.

Zunächst ist die Frage zu beantworten, ob die drei Atome C, O, O in einer Geraden liegen, oder ob sie ein ebenes Dreieck bilden.

Im letzteren Falle muß man drei ultrarote Eigenfrequenzen erwarten, wie wir sie in der Tat gefunden und im vorhergehenden als ν_1, ν_2, ν_3 bezeichnet haben. Im Falle, daß die CO_2-Molekel geradlinig gebaut ist, und das C-Atom gerade in der Mitte zwischen den beiden O-Atomen liegt, muß eine der drei Eigenfrequenzen aus Symmetriegründen optisch inaktiv und daher durch Absorption nicht nachweisbar sein; nur falls das C-Atom den Abstand der beiden O-Atome nicht halbiert, sondern exzentrisch liegt, wären wieder drei optisch nachweisbare Eigenfrequenzen möglich. Aber die letztere Möglichkeit der geradlinig-unsymmetrischen Anordnung scheidet aus, weil sie im allgemeinen nicht stabil sein kann[1]).

So scheint es also von vornherein sicher festzustehen, daß die CO_2-Molekel ein ebenes Dreieck bilden muß. Allerdings könnte man den Versuch machen, eine der von uns als Grundfrequenzen betrachteten Schwingungen als eine Kombinationsschwingung der zwei anderen Grundfrequenzen und der (im geradlinig-symmetrischen Falle inaktiven) dritten zu erklären[2]). Wer aber das Spektrum der Kohlensäure aus eigener Erfahrung kennt, wird dem nicht zustimmen können. Denn die drei

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81, 1924. Mit der später (ebenda **34**, 835, 1925) ohne Beweis hingestellten Behauptung, die CO_2-Molekel sei geradlinig, vermögen wir nicht übereinzustimmen.

[2]) Auf diese Möglichkeit hat uns Herr A. Eucken hingewiesen.

Banden $\nu_1 \nu_2 \nu_3$ sind relativ zu allen übrigen so stark — sie treten ja in allen Energiekurven infolge des Kohlensäuregehaltes der Zimmerluft auf —, daß man zwar die anderen Schwingungen als Kombinationsschwingungen dieser drei betrachten darf, daß es aber schlechterdings unverständlich wäre, wollte man eine dieser drei stärksten Frequenzen anders werten als die beiden übrigen.

Nimmt man noch hinzu, daß nach Messungen von Weigt[1]) und Jona[2]) die Kohlensäuremolekel ein elektrisches Moment besitzt, so kommen wir von vornherein zu der Auffassung, die wir als die naturgemäße betrachten, daß die CO_2-Molekel nicht geradlinig, sondern geknickt ist, d. h. ein gleichschenkeliges Dreieck darstellt.

Aus Betrachtungen über den wahrscheinlichen Abstand des O-Atoms vom C-Atom in der CO_2-Molekel schätzt Eucken[3]) das größte Trägheitsmoment der CO_2-Molekel auf höchstens $72 \cdot 10^{-40}$ g cm², während er als wahrscheinlichen Wert $50 \cdot 10^{-40}$ g cm² betrachtet.

Kombiniert man dieses Ergebnis mit der Tatsache, daß die „chemische Konstante" der Kohlensäure ein mittleres Trägheitsmoment $\bar{J}$ von nur $8{,}5 \cdot 10^{-40}$ g cm² liefert, sowie mit der Auffassung, daß die CO_2-Molekel dreieckig ist, so kann folgendes geschlossen werden: Da das mittlere Trägheitsmoment $\bar{J} = \sqrt[3]{A B C}$, wo A, B, C die Hauptträgheitsmomente um den Schwerpunkt bedeuten sollen, da ferner die Summe zweier Trägheitsmomente bei einem ebenen Körper gleich dem dritten ist, da endlich das mittlere Trägheitsmoment $\bar{J}$ sehr klein ist, so folgt, daß zwei Trägheitsmomente (etwa B und C) relativ groß — von der Euckenschen Größenordnung — sein können, während das dritte A klein dagegen sein muß. Dann aber kann man B und C als näherungsweise gleich ansehen, d. h. die CO_2-Molekel als nahezu gestreckt, d. h. als „fast symmetrischen" Kreisel ansehen. Dies ist auch der Kernpunkt der Theorie von Dennison, die auch wir schon längere Zeit besaßen, und die in der Marburger Dissertation von Philipps niedergelegt ist.

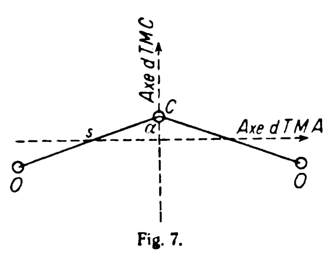


Fig. 7.

Man kann nun folgendermaßen argumentieren, wie es Dennison in der genannten Arbeit auch tut, indem er sich lediglich auf die Barker-

[1]) Weigt, Phys. ZS. **22**, 643, 1921.
[2]) Jona, ebenda **20**, 14, 1919.
[3]) A. Eucken, ZS. f. phys. Chem. **100**, 159, 1923.

schen Messungen an ν_1 und ν_2 stützt — ν_3 wird nicht mitbenutzt —: Sei in Fig. 7 COO die Gestalt der Kohlensäuremolekel; die beiden in der Figur gezeichneten Achsen seien diejenigen Hauptträgheitsachsen, die dem kleinsten Trägheitsmoment A und dem größten C entsprechen.

Die Rotationsenergie W_{rot} des symmetrischen Kreisels COO läßt sich bekanntlich[1]) folgendermaßen schreiben:

$$W_{rot} = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 C} + \frac{m_0^2 h^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right), \tag{12}$$

wenn m und m_0 die Qaantenzahlen der Rotation sind. Dazu tritt die Energie W_{schw} der Schwingungsbewegung der drei Grundfrequenzen ν_1, ν_2, ν_3:

$$W_{schw} = n_1 h\nu_1 + n_2 h\nu_2 + n_3 h\nu_3, \tag{13}$$

so daß wir als Gesamtenergie erhalten:

$$W = h\sum_s^{1,3} n_s\nu_s + \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 C} + \frac{h^2 m_0^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right). \tag{14}$$

Aus dieser Formel entspringen als mögliche Frequenzen der CO_2-Molekel, wenn mit $\varDelta$ die Sprünge der Quantenzahlen bezeichnet werden:

$$\nu = \sum_s^{1,3} \varDelta n_s . \nu_s + \frac{\varDelta(m^2) . h}{8\pi^2 C} + \frac{\varDelta(m_0^2) . h}{8\pi^2}\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right), \tag{15}$$

mit deren Diskussion wir uns nun beschäftigen wollen.

Ist $\varDelta(m^2) = \varDelta(m_0^2) = 0$, so liefert uns das erste Glied $\Sigma \varDelta n_s . \nu_s$ die Grundfrequenzen ν_1, ν_2, ν_3 und ihre Kombinationen, wie wir sie in den §§ 1 und 2 besprochen haben. Dennison kennt nur die Grundfrequenzen; wir werden im folgenden zu zeigen haben, wie unsere neuen Beobachtungen zu seinen Folgerungen stehen. Das zweite und dritte Glied der Gleichung (15) liefert, jedes für sich, wenn sich die Quantenzahlen m und m_0 ändern, ein Rotationsspektrum und die Kombination mit dem ersten Gliede in (15) ein kompliziert gebautes „Rotationsschwingungsspektrum“.

Betrachten wir zunächst nur das dritte Glied in Kombination mit dem ersten: setzen wir also vorläufig $\varDelta(m^2) = 0$, und lassen wir m_0 sich gegen $m_0 \pm 1$ ändern, d. h. $\varDelta m_0 = \pm 1$. Dann ist $\varDelta(m_0^2) = (\pm 2m_0 + .1)$, und wir erhalten in bekannter Weise aus (15):

$$\nu = \sum \varDelta n_s . \nu_s + \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right)\frac{h}{8\pi^2}(\pm 2m_0 + 1). \tag{16}$$

---

[1]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 741 ff. Siehe auch F. Reiche, Phys. ZS. **19**, 398, 1918. Die dort gegebene genauere Formel bedingt keine merklichen Änderungen der numerischen Werte.

Jede Grundfrequenz ν_s spaltet sich demgemäß auf, indem zu jedem Werte von m_0 zwei getrennte Rotationsschwingungsfrequenzen entstehen. Nimmt man, wie üblich, an, daß die „Nullinie“ dieses Spektrums ausfällt, so wird man erwarten müssen, an der Stelle jeder Grundfrequenz zuerst zwei Linien im Abstand $\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right)\frac{h}{2\pi^2}$ vorzufinden, an die sich nach jeder Seite weitere anschließen, die im halben Abstand voneinander stehen; diese letzteren sind wesentlich schwächer, sollten aber unter geeigneten Bedingungen doch beobachtbar sein; unseren negativen Befund möchten wir, da wir nicht besonders danach gesucht haben, nicht für abschließend halten.

Genau so liegt die Sache auch, wenn wir den zweiten Term in (15) mit dem ersten kombinieren, was bewirken wird, daß den Schwingungsfrequenzen ν_s sich ein Rotationsspektrum überlagert:

$$\nu = \sum_s^{1,3} \varDelta n_s \cdot \nu_s + \frac{1}{8\pi^2 C}(\pm 2m + 1). \tag{17}$$

Dieses Spektrum hat denselben Charakter wie (16), nur sind die Linien, weil hier der Faktor $\frac{1}{C}$, in (16) dagegen der Faktor $\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right)$ auftritt, viel enger beieinander, so daß sie im allgemeinen nicht aufgelöst werden können, wenn man nicht Apparate von gewaltigem Auflösungsvermögen besitzt. Man wird im allgemeinen also nur zwei verbreiterte, kontinuierlich erscheinende Banden sehen; der Frequenzbestand ihrer Maxima erlaubt nach der bekannten Bjerrumschen Formel das Trägheitsmoment C zu finden:

$$\varDelta \nu = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{kT}{C}}, \tag{18}$$

wo k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur bedeutet.

Dennison wendet diese Überlegungen auf die Messungen an den beiden Grundfrequenzen ν_1 und ν_2 an.

Beginnen wir mit $\nu_2 = 4{,}25\,\mu$. Nach den genauen Barkerschen Messungen haben wir hier ein Dublett, in dem feinere Struktur nach (17) nicht erkennbar ist. Fassen wir dieses Dublett als eine Bjerrumdoppelbande auf, so folgt für C der Wert:

$$C = 48{,}6 \,.\, 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2}, \tag{19}$$

den bereits Barker angibt.

Gehen wir jetzt zu der Bande ν_1 bei $2{,}7\,\mu$ über. Hier haben wir ein Doppeldublett: der große Abstand der mittleren Wellenlängen der

beiden Dubletts müßte nach Dennisons und unserer Auffassung gemäß (16) den Wert haben:

$$\Delta \nu = \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right) \frac{h}{2\pi^2}, \tag{16a}$$

während der kleine Abstand der Komponenten jedes Dubletts nach (18) wieder das Trägheitsmoment C liefern müßte. Nach Barkers Messungen ergibt sich aus den beiden kleinen Dublettabständen:

$$\left.\begin{aligned} C_{(2,694)} &= 53{,}4 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \\ C_{(2,707)} &= 49{,}5 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

also in vortrefflicher Übereinstimmung mit (19), so daß wir als ungefähren Wert des größten Trägheitsmoments der Kohlensäure (übrigens in guter Übereinstimmung mit Euckens Schätzung) erhalten:

$$C \cong 50 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}. \tag{21}$$

Benutzt man diesen Wert in (16a), so folgt für A der Wert

$$A_{\nu_1} = 1{,}05 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \tag{22}$$

wie ihn Dennison auch angibt; vorausgesetzt ist dabei, daß die Nullinie ausfällt, andernfalls würde die Hälfte des obigen Wertes sich ergeben.

Damit ist das Ergebnis von Dennison dargestellt; wir wollen nun sehen, wie unsere neuen Messungen dazu stehen.

Zunächst haben wir eine Doppelbande (E) mit den Komponenten $1{,}602\,\mu$ und $1{,}629\,\mu$; wir schreiben die Entstehung des Dubletts Gleichung (16) bzw. (16a) zu. Der Wert von A, der sich daraus ergibt, ist:

$$A_{(E)} = 1{,}03 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \tag{23}$$

also in glänzender Übereinstimmung mit (22).

Ferner liefert uns das Doppeldublett (F) bei etwa $2{,}020\,\mu$, das genau so konstituiert ist, wie die Bande bei $2{,}7\,\mu$, sowohl einen Wert für A, als auch zwei Werte für C. Der erstere ergibt sich aus der großen Differenz von 47 mμ:

$$A_{(F)} = 0{,}93 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \tag{24}$$

gleichfalls in durchaus zufriedenstellender Übereinstimmung mit den beiden bisher gewonnenen Werten (22) und (23). Die C-Werte wollen wir nachher diskutieren.

Einen weiteren A-Wert liefert das Doppeldublett K mit der großen Wellenlängendifferenz von $0{,}995\,\mu$: man erhält den Wert:

$$A_{(K)} = 1{,}08 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}. \tag{25}$$



Faßt man schließlich, wie schon in § 1 angedeutet, die neue Bande $12{,}7\,\mu$ mit der ν_3-Bande zusammen, so findet man aus der Differenz $14{,}87\,\mu - 12{,}7\,\mu = 2{,}17\,\mu$ den letzten A-Wert:

$$A_{\nu_3} = 0{,}95 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm}^2. \tag{26}$$

Demgemäß ergibt sich, daß unsere sämtlichen neuen Messungen A-Werte liefern, die untereinander sehr gut übereinstimmen. Sie sind in der folgenden Tabelle 2 noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 2.

Mittlere Wellenlänge in μ	Bezeichnung der Bande	Kombination	$A \,.\, 10^{40}$ in g cm²	
2,7	(A)	ν_1	1,05	Mittelwert von $A = 1{,}01 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm}^2$,
1,615	(E)	$\nu_1 + \nu_2$	1,03	
2,020	(F)	$2\,\nu_1 - \nu_2$	0,95	
9,920	(K)	$2\,\nu_2 - \nu_1$	1,08	
14,87	(C)	ν_3	0,95	

Wie schon erwähnt, handelt es sich bei der Bestimmung von A immer um verhältnismäßig große Abstände, die genau gemessen werden können: Daher kann unseres Erachtens der angegebene Mittelwert von A eine erhebliche Genauigkeit beanspruchen.

Anders muß es mit der Bestimmung von C stehen. Dabei haben wir es, wie in § 1 betont, im allgemeinen mit sehr kleinen Abständen zu tun, die nur mit verhältnismäßig großen prozentualen Fehlern gemessen werden können, die schon große Abweichungen im Trägheitsmoment C herbeiführen müssen. Und zwar werden wir im allgemeinen die Abstände zu klein messen, die Trägheitsmomente C also zu groß finden. Dies zeigt bereits die Betrachtung der Bande (F), die z. B. folgende beiden C-Werte liefert:

$$\left.\begin{aligned} C_F &= 113 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm}^2, \\ C_F &= 90 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm}^2. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Die Abstände, auf denen diese Werte beruhen, sind nach den Angaben in § 1 bzw. $8\,\mathrm{m}\mu$ und $9\,\mathrm{m}\mu$; die Fehlergrenzen sind zu etwa $\pm 5\,\mathrm{m}\mu$ zu veranschlagen. Es ist nun bemerkenswert, daß durch eine Erhöhung der beiden gemessenen Abstände um $3\,\mathrm{m}\mu$, d. h. einen Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen liegt, beide Trägheitsmomente wieder den Wert $50 \,.\, 10^{-40}$ annehmen; die gemessenen Werte (27) stehen daher diesem letzteren Werte keineswegs entgegen.

Die einfache Doppelbande (G) liefert einen C-Wert:

$$C_{(G)} = 73 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm}^2, \tag{28}$$

zu dem dasselbe zu sagen ist wie oben.

Die einfache Doppelbande (H) liefert:

$$C_{(H)} = 55{,}2 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \tag{29}$$

also in guter (aber zufällig guter) Übereinstimmung mit Barkers Ergebnissen.

Die einfache Doppelbande (I) liefert:

$$C_{(I)} = 129 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}. \tag{30}$$

Dieses Ergebnis liegt außerhalb der Meßfehler. Wir glauben aber, daß hier ein unglücklicher Zufall das Ergebnis gefälscht hat. Wir werden daher den Wert (30) nicht weiter berücksichtigen.

Endlich folgt aus der Grundfrequenz ν_3 der ganz unmögliche Wert:

$$C_{\nu_3} = 177 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}.$$

Aber wie im vorhergehenden dargelegt, haben wir objektive Gründe, die Messung an dieser Bande für unzuverlässig zu halten. Wir schalten daher auch diesen Wert aus und stellen im folgenden noch einmal sämtliche „brauchbaren" C-Werte zusammen (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Bezeichnung der Bande	Mittlere Wellenlängen μ	$C \,.\, 10^{40}\,\mathrm{g\,cm^2}$
ν_1	2,72	53,4 49,5
ν_2	4,25	48,6
F	2,02	[113] [90]
G	2,09	[73]
H	3,28	55,2

Die in eckige Klammern gesetzten Werte müssen, wie im Vorausgegangenen auseinandergesetzt wurde, zu groß ausfallen, sind mit dem Werte $50 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}$ also nicht im Widerspruch.

Aus den beiden Trägheitsmomenten A und C und den bekannten Massen des Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms lassen sich nun auch die absoluten Dimensionen des CO_2-Moleküls ausrechnen. In der Bezeichnungsweise der Fig. 7 findet man, wenn man für die Trägheitsmomente die runden Werte $50 \,.\, 10^{-40}$ und $1 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}$ annimmt, für den Abstand s zwischen einem C-Atom und einem O-Atom den Wert:

$$s = 1{,}02 \,.\, 10^{-8}\,\mathrm{cm},$$

und für den Winkel α, d. h. den halben Winkel an der Spitze des gleichschenkligen Dreiecks, rund 75°. Damit sind die absoluten Dimensionen festgelegt; ganz ähnliche Werte finden sich auch bei Dennison und



übrigens auch schon in einer alten Arbeit von Bjerrum. In dieser letzteren konnte aber nicht zwischen zwei Alternativen, nämlich der hier beschriebenen sehr gestreckten Form und einer sehr spitzen Form, entschieden werden.

Wir glauben, daß die Schlußfolgerung, daß die CO_2-Molekel im Gaszustande dreieckige Gestalt habe, zwingend ist[1]): auch die Werte für die Trägheitsmomente[2]) und die absoluten Dimensionen scheinen uns eine erhebliche Sicherheit zu besitzen.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, im März 1926.

---

[1]) Daß im festen Zustand die CO_2-Molekel in Strenge geradlinig sein soll, was Mark durch Untersuchungen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren wahrscheinlich gemacht hat, steht mit unseren Ausführungen nicht im Widerspruch: im Kristall liegen natürlich andere Verhältnisse vor wie im Gase. Es wäre von äußerster Wichtigkeit, das ultrarote Spektrum der festen Kohlensäure zu untersuchen.

[2]) Abgesehen natürlich von der Möglichkeit, daß das kleine Trägheitsmoment noch halbiert werden muß, wenn die Nullinie nicht ausfällt. (Siehe S. 653, 15. Zeile.) In diesem Falle würden die Dimensionen noch etwas gestreckter werden; das aus den Dimensionen berechnete Moment würde dann näher an dem gemessenen liegen, auch das mittlere Trägheitsmoment $J = \sqrt[3]{ABC}$ würde noch besser mit dem aus der Dampfdruckformel abgeleiteten Werte von $8{,}5 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}$ übereinstimmen. Doch muß die endgültige Entscheidung einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren.

Von **F. Hund** in Göttingen.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1926.)

Die bei der Deutung von Atomspektren bewährten Modellvorstellungen werden auf Molekeln angewandt. Es ergibt sich unter anderem ein Verständnis für die gelegentlich erwähnte Ähnlichkeit der Feinstrukturen in Molekeln und in Atomen mit gleicher Zahl äußerer Elektronen. Einige andere Züge dieser Feinstrukturen werden gedeutet. Verschiedene empirisch bekannte Erscheinungen bleiben jedoch unerklärt.

Das empirische Material über Molekelspektra kann man im Prinzip soweit als gedeutet ansehen, als es mit der Rotation oder Schwingung des Kerngerüstes der Molekeln zusammenhängt[1]). Dagegen sind wir von einem Verständnis noch weit entfernt, sobald die Elektronenbewegung ins Spiel kommt. Hierher gehört die Feinstruktur der Banden, sowie die Anordnung der reinen Elektronensprünge. Was die Feinstruktur anlangt, so hat man gewisse Typen gefunden und auch mehr oder weniger enge Beziehungen zu den Atomspektren festgestellt[2]). Bei einigen Molekeln sind in letzter Zeit einige Elektronensprünge durch Terme dargestellt worden[3]).

Die folgenden Überlegungen wollen zur grundsätzlichen Klärung der Fragen beitragen, die den Zusammenhang der Elektronenbewegung in der Molekel und dem Bandenspektrum betreffen. Sie benutzen die Vorstellungen und Regeln über das Verhalten gebundener Elektronen, die sich durch Untersuchung der Atomspektra gebildet haben und schließlich eine qualitative Deutung selbst sehr verwickelter Spektren ermöglichten.

§ 1. Grundlagen der Systematik der Molekelspektren. Die Terme eines Atoms mit einem Valenzelektron werden durch vier Quantenzahlen n, l, j, m gekennzeichnet. Dabei korrespondiert l dem Drehimpuls der Elektronenbahn im Modell, j dem Gesamtdrehimpuls des

---

[1]) Vgl. z. B. A. Kratzer, Die Gesetzmäßigkeiten in den Bandenspektren. Enc. d. math. Wiss. V, 3, S. 821, 1925.

[2]) Vgl. R. Mecke, ZS. f. Phys. **28**, 261, 1924; R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925; R. Mecke, Naturwiss. **13**, 698 und 755, 1925; R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926.

[3]) Z. B.: BO, CN, CO^+, N_2^+ ... R. S. Mulliken, l. c.; N_2: H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925; CO: R. T. Birge, Nature **117**, 229, 1926; NO: H. Sponer, Nature **117**, 81, 1926; CuJ: R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 1, 1925.

Atoms, m seiner Komponente in der Richtung eines äußeren Feldes. Für die formale Darstellung dürfen wir die Drehimpulskomponente, wir wollen sie s nennen, die außer l zur Resultierenden j beiträgt, dem einzelnen Elektron selbst zuschreiben[1]). Die richtige Zahl der Terme erhalten wir, wenn wir $l = 0, 1, 2 \ldots$ (für S-, P-, D- ... -Terme) zählen und beim Zusammensetzen von Vektoren stets die Parallelstellung zulassen[2]). Wenn man auf dieses Modell die klassische Mechanik anwendet und die Wirkungsvariablen durch Quantenbedingungen festlegt, erhält man nur korrespondenzmäßig richtige Ergebnisse. Die genauen Ergebnisse dürfte die neue Quantenmechanik von Heisenberg, Born und Jordan[3]) liefern. Wir wollen im folgenden zwischen Modell und Atom oder Molekel unterscheiden. Auf das Modell wenden wir klassische Vorstellungen und Quantenbedingungen an (lassen uns aber z. B. durch einen Drehimpuls gleich Null nicht stören). Die Eigenschaften von Modell und Atom oder Molekel gehen für große Werte der Quantenzahlen ineinander über.

Um die Terme eines Atoms mit mehreren äußeren Elektronen abzuzählen, fügt man die Vektoren $l_1, l_2 \ldots$ der einzelnen Elektronen zur Resultierenden l ($0, 1, 2 \ldots$ für S-, P-, D- ... -Terme), die Vektoren $s_1, s_2 \ldots$ (Betrag stets $\frac{1}{2}$) zur Resultierenden s ($0, \frac{1}{2}, 1 \ldots$ bei Singulett-, Dublett-, Triplett- ... -Systemen) zusammen, die Vektorsumme von l und s gibt j ($l + s, l + s - 1 \ldots |l - s|$); m hat alle Werte von $-j$ bis j.

Dieser Zählung liegt die (bei vielen Spektren zutreffende) Annahme zugrunde, daß in erster Näherung die Bewegung des Modells bestimmt ist durch die Haupt- und Nebenquantenzahlen der einzelnen Elektronen, daß dann in nächster Näherung die Wechselwirkung der Vektoren l_τ untereinander und der s_τ untereinander und dann erst in dritter Näherung die Wechselwirkung zwischen l und s als kleine Störung kommt. Diese

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925. G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit deuten diesen Drehimpuls als Rotationsdrehimpuls des Elektrons selbst; Naturwiss. **13**, 953, 1925.

[2]) Damit wird aus Gründen der einfachen Rechnung (in sämtlichen Ungleichungen steht <) die konsequente Durchführung einer in den Grundzügen von A. Sommerfeld (Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl. 1924, S. 575 ff.) angegebenen Zählweise vorgeschlagen (statt l, s, j steht bei Sommerfeld j_a j_s j). Die Beziehung zu der in letzter Zeit üblich gewordenen, auf Landé zurückgehenden Bezeichnung wird durch die Gleichungen gegeben:

$$l = L - \frac{1}{2} \text{ bzw. } K - \frac{1}{2}, \quad j = J - \frac{1}{2}, \quad s = R - \frac{1}{2},$$

m hat dieselbe Bedeutung.

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925; M. Born u. P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925; M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda **35**, 557, 1926.

Modellvorstellung führt (Adiabatenhypothese) auch dann noch auf eine richtige Zählung der Terme, wenn die angegebenen Wechselwirkungsverhältnisse nicht mehr der Wirklichkeit entsprechen; nur gibt dann das Modell nicht mehr die richtige Lage der Terme; auch entsprechen die Quantenzahlen dann nicht mehr den gleichen mechanischen Größen des Modells (es zeigt sich dies in der Ungültigkeit der Landéschen Intervallregel für Multipletts und der g-Formel).

Wir werden im folgenden häufig den Umstand benutzen, daß eine Modellvorstellung auch dann zur Zählung der Terme benutzt werden kann, wenn die Verhältnisse der Kräfte nicht der Wirklichkeit entsprechen.

Jetzt gehen wir zur zweiatomigen Molekel über und denken uns zunächst die Kerne durch äußere Kräfte festgehalten. Für den Fall eines Elektrons ist dann der Zustand der Molekel durch n, l, j, m bestimmt, wo jetzt auch ohne äußeres Feld verschiedene m-Werte zu verschiedenen Termen führen, da die Kernverbindung ausgezeichnet ist. Um Verwechslungen mit der in der Literatur üblichen Bezeichnung m für die Rotationszahl der Molekel zu vermeiden, wollen wir im folgenden die Drehimpulse in der Richtung der Kernverbindung mit i bezeichnen. Wenn die Störung, die die durch l bestimmte Elektronenbewegung durch das Vorhandensein zweier Kerne (statt eines) erfährt, groß ist gegen die Wechselwirkung von l und s, entspricht die Zählung

$$n,\ l,\ i_l,\ i_s\ (|i_l| \leqq l,\ i_s = \pm \tfrac{1}{2})$$

mehr der wirklichen Lage der Terme[1]).

Bei mehreren Elektronen kann man zwei Möglichkeiten der Abzählung erhalten. Man kann das Modell einer solchen Molekel nämlich herstellen, indem man zwei Atome ($l_1 s_1 j_1 i_1$ und $l_2 s_2 j_2 i_2$, n lassen wir weg), die zusammen die verlangte Zahl von Elektronen haben, einander nähert; dann wird der Molekelterm durch die Zahlen $l_1 l_2 s_1 s_2 j_1 j_2 i_1 i_2$ bestimmt. Oder wir gehen von einem Atom mit der verlangten Zahl von Elektronen aus, teilen den Kern durch und führen seine Teile etwas auseinander. Der Molekelterm wird dann durch l, s, j, i bestimmt. Für solche Übergänge braucht natürlich nicht ohne weiteres die Adiabaten-

---

[1]) Es ist dies genau die Überlegung, die man zu machen hat, wenn man sich den Starkeffekt im starken elektrischen Feld überlegt. Im schwachen Feld spaltet jeder durch j bestimmte Term in die durch $i = j, j-1$ ... (Negative geben nichts Neues) bestimmten Komponenten auf. Im starken Feld spaltet das durch n, l, s bestimmte Multiplett in die durch $i_l = l,\ l-1$ ... bestimmten Komponenten auf und jedes dieser erhält wieder eine Struktur durch $i_s = s,\ s-1$ ...

hypothese zu gelten. Der Erfolg von Paulis Abzählung der Terme[1]) bei Atomen mit mehreren Elektronen zeigt jedoch, daß (abgesehen von Fällen mit äquivalenten Elektronen) beide Zählweisen zur gleichen Zahl der Terme führen[2]). Bei Pauli werden nämlich auch die Terme eines Atoms mit z. B. zwei Elektronen dadurch hergeleitet, daß man alle Möglichkeiten der Kombination der Terme zweier Atome mit je einem Elektron hinschreibt.

Wenn wir jetzt die Kerne loslassen, so führen sie eine Bewegung aus; denn der Drehimpuls der ganzen Molekel muß ein konstanter Vektor sein, während der Drehimpuls der vorhin betrachteten Elektronenbewegung dies im allgemeinen nicht ist. Die Energie, die durch Bewegung des Kerngerüstes hinzukommt, sei zunächst klein gegen alle bisher betrachteten (große Kernmassen); dann wird die Bewegung der Molekel, wenn wir den Kernabstand zunächst noch fest lassen, außer den Elektronenquantenzahlen noch durch zwei Quantenzahlen p und q bestimmt, von denen p den gesamten Drehimpuls und q seine Komponente in Richtung eines äußeren Feldes bedeutet. Schließlich kommt noch die Schwingungsquantenzahl hinzu.

§ 2. Die Bandenterme. Bei der Abschätzung der Lage der Terme wollen wir zunächst annehmen, daß die Elektronen, die für das Spektrum wesentlich sind, beide Kerne umkreisen. Die elektrische Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen wollen wir trennen in einen Anteil, der auch bei einem einzigen Kern vorhanden wäre, und in die Störung, die davon herrührt, daß die anziehende elektrische Ladung sich an zwei Stellen befindet. Unter Weglassung des ersten Anteils haben wir dann folgende Wechselwirkungen zu berücksichtigen:

1. Die Wechselwirkungen der l_τ der einzelnen Elektronen untereinander und der s_τ der Elektronen untereinander.

2. Die Störung der durch l_τ (bzw. l) allein bestimmten Bewegung durch das Vorhandensein zweier Kerne (Einfluß der ausgezeichneten Achse). Sie muß vom Umlaufssinn um die Kernverbindung unabhängig sein. [Die entsprechende Störung von s_τ (bzw. s) dürfen wir gleich Null setzen, da die Atomspektra keine elektrische Wechselwirkung von s_τ zeigen; es gilt z. B. ein cos-Gesetz].

3. Die Wechselwirkung von l_τ und s_τ. Auf Grund des Befundes bei Atomen nehmen wir an, daß sie in erster Näherung dem cos des

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. 31, 765, 1925.

[2]) Die zweite Zählung wird sich nachher als die im allgemeinen zweckmäßigere erweisen.

Winkels zwischen l_r und s_r proportional ist (magnetische Wechselwirkung).

4. Der Einfluß von l_r auf die Rotation durch Änderung des Trägheitsmomentes. Sie enthält ein Glied, das in erster Näherung dem Drehimpuls proportional ist.

Wenn die Elektronen, die für das Spektrum wesentlich sind, nur je einen der Kerne umkreisen, nehmen wir zunächst den Anteil der elektrischen Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron weg, der vorhanden wäre, wenn jedes Elektron nur von seinem Kern angezogen wäre. Die übrigen Wechselwirkungen gelten dann ebenso. Überhaupt wird es für uns oft keinen Unterschied machen, ob sich die Elektronen auf die beiden Kerne verteilen lassen, oder ob sie beiden in gleicher Weise angehören.

Der Einfluß der Kernschwingung spielt für unsere Überlegungen keine wesentliche Rolle.

Zunächst ist wichtig, den Einfluß der ausgezeichneten Richtung der Kernverbindung abzuschätzen. Wenn man die Molekel durch zwei Atome annähern kann, die einander nahe sind und durch elektrische Kräfte zusammengehalten werden, so ist der Einfluß analog dem eines elektrischen Feldes auf ein Atom (Starkeffekt). Das Feld eines Atoms am Ort des anderen dürfte von der Größenordnung 10^7 bis 10^8 Volt/cm sein. Legen wir Ladenburgs Messungen[1]) des quadratischen Starkeffektes am Natrium zugrunde, so ist für solche großen Felder eine Verschiebung von der Größenordnung 300 bis 30000 cm^{-1} zu erwarten. So roh diese Abschätzung auch ist, sie sagt uns, daß die Wirkung der beiden Kerne keine Feinstruktur ist, daß sie sogar sehr groß ist gegen die j-Feinstruktur bei Atomen niedriger Atomnummer[2]). Aus diesem Grunde wollen wir uns im folgenden auf den Fall beschränken, daß die unter 2 genannte Wirkung stark ist gegen die unter 3 und 4 genannten. Abweichungen hiervon dürften auftreten bei locker gebundenen Molekeln mit schweren Kernen (vielleicht s_2). Das Verhältnis der Wechselwirkungen 1 und 2 ist dann ziemlich gleichgültig, in jedem Falle geben beide zusammen eine Bewegung, bei der die Komponente des Gesamtdrehimpulses der Elektronenbahnen um die Kernverbindung konstant ist und einer Quantenzahl i_l korrespondiert. Verschiedene Vorzeichen von i_l geben dabei keine verschiedenen Terme, denn die Bewegungen im Modell

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 28, 51, 1924.

[2]) Eine Störungsrechnung der Annäherung durch ein Atom mit durchgeteiltem Kern führt zu dem gleichen Ergebnis.

unterscheiden sich nur durch den Umlaufssinn. In dem Grenzfall, wo Wechselwirkung 1 groß gegen 2 ist, fügen sich die l_τ der einzelnen Elektronen zum l der ganzen Elektronenhülle zusammen und l ist zur Kernverbindung richtungsgequantelt. Im Grenzfall, wo 2 groß gegen 1 ist, ist jedes l_τ richtungsgequantelt, die Summe der i_{l_τ} ist i_l. Im Falle $i_l = 0$ sind zunächst die beiden Richtungen der Kernverbindung gleichberechtigt. Bei klassischer Rechnung würde l auf der Kernverbindnng senkrecht stehen und keine Präzession um die Kernverbindung ausführen $\left(\frac{\partial W}{\partial i_l} = 0\right)$. In der Quantentheorie ist die Frequenz nicht Null, sondern es gibt (wenn $l \neq 0$) die beiden Frequenzen, die zu den Übergängen zu $i_l = \pm 1$ gehören. Es hat dann keinen Sinn, eine Richtung senkrecht zur Kernverbindung als Richtung von l auszuzeichnen.

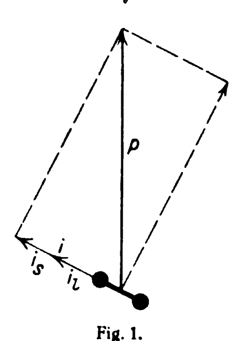


Fig. 1.

Wir beschränken uns auf solche Fälle, wo in erster Näherung die Komponente des Gesamtdrehimpulses der Elektronenbahnen um die Kernverbindung konstant und gequantelt ist und wo die Wechselwirkungen 3 und 4 als kleine Störungen gelten können.

Wir haben dann zwei Fälle zu betrachten:

a) Der Einfluß der Rotation ist klein gegen die Wechselwirkung von l_τ und s_τ; b) die Wechselwirkung von l_τ und s_τ ist klein gegen den Einfluß der Rotation. In beiden Fällen haben wir in erster Näherung eine nicht näher zu beschreibende rasche Elektronenbewegung, bei der der Drehimpuls um die Kernverbindung gleich i_l ist. Im Falle a) stellt sich nun in zweiter Näherung die Resultierende s der Vektoren s_τ gegen die Vektoren l_τ ein. Da ihre Resultierende im Mittel die Richtung der Kernverbindung hat, bedeutet dies eine Richtungsquantelung von s gegen die Kernverbindung. Die Komponente i_s hat die Werte $s, s-1 \ldots$ s führt eine Präzession um die Kernverbindung aus. Der Einfluß von s gibt in der Energie ein Glied proportional $\overline{\cos(l\,s)} = \frac{i_l\, i_s}{l\, s}$. Dieses gibt äquidistante Terme und ist von der gleichen Größenordnung wie das Glied, das im Atom die j-Aufspaltung liefert und von der verschiedenen Möglichkeit der Zusammensetzung der Vektoren l und s zu j herrührt. Für die Abstände der äußersten Termkomponenten [$i_s = s$ und $-s$ in der Molekel und $j = l + s$ und $l - s\,(s \leqq l)$ im Atom] erhalten wir $2\,s\,i_l$ und $2\,s\,l$ mal dem gleichen Faktor. Auch für die Zahl der Terme,

die durch die verschiedenen Einstellungen von s zustandekommen, gilt ähnliches wie im Atom. Es gibt $2s + 1$-Terme

$$i = i_l + s, \; i_l + s - 1 \; \ldots \; i_l - s.$$

Für $i_l = 0$ gibt es für s keine Wechselwirkung und keine Termaufspaltung, solange nicht durch die Rotation eine Richtung ausgezeichnet ist.

Kommt nun eine Rotation hinzu, so ist der Gesamtdrehimpuls gequantelt (p). Die Rotationsenergie ist (siehe Fig. 1) klassisch:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A}(p^2 - i^2),$$

und p hat die Werte i, $i+1$, $i+2 \ldots$ Auf Grund der Quantenmechanik ist entsprechend den Ergebnissen beim Rotator[1])

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A} p(p+1) - \text{const} \tag{1}$$

anzunehmen.

Bei genügend langsamer Rotation erhalten wir also eine Aufspaltung der durch die Quantenzahlen n, l, i_l der einzelnen Elektronen bestimmten Terme. Sie hat die gleiche Größenordnung wie in Atomen mit ungefähr gleicher Kernladung. Die Zahl der Komponenten ist wie in Atomen durch s bestimmt; für $i_l > 0$ ist sie $2s + 1$; für $i_l = 0$ tritt keine Aufspaltung ein. Die Vielfachheit ist zwei bei einem äußeren Elektron, eins oder drei bei zwei Elektronen usw. Die Komponenten sind äquidistant.

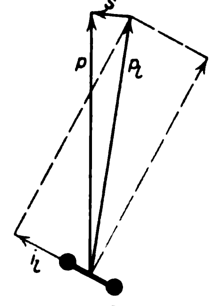


Fig. 2.

Für die Laufzahl der Rotationsterme bieten sich zwei Zählweisen dar; man kann sie gleich p setzen, dann hat der erste Term die Laufzahl i; man kann aber auch den ersten Term mit 0 (oder 1) bezeichnen, dann ist die Laufzahl $p - i$ (bzw. $p - i + 1$).

Die Termwerte stellt Fig. 3 (gestrichelte Kurve) schematisch dar.

Im Falle b) kommt zu der Elektronenbewegung in zweiter Näherung die Rotation mit der Energie

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A}(p_l^2 - i_l^2)$$

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.

bzw.

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A} p_l(p_l + 1) - \text{const.} \tag{2}$$

Diese Bewegung erfährt in dritter Näherung eine Störung durch s. p_l und s präzessieren beide um die Resultierende p. Die Energie ist proportional $\overline{\cos(l s)}$, also (wie eine einfache Überlegung zeigt) proportional

$$\frac{i_l^2}{l p_l} \frac{p^2 - p_l^2 - s^2}{2 p_l s} \tag{3}$$

bis auf die durch die Quantenmechanik bedingten Abänderungen. Für die äußersten Komponenten $p = p_l + s$ und $p = p_l - s$ gibt dies den Abstand $2 \frac{i_l^2}{l p_l}$ (gegen $2 \frac{i_l}{l}$ im Falle a).

Bei hinreichend rascher Rotation erhalten wir also eine Aufspaltung der durch die Quantenzahlen der Elektronen bestimmten Terme in je $2s + 1$ Komponenten (für $i_l = 0$ fallen sie zusammen). Der Komponentenabstand nimmt mit zunehmender Rotation ab.

Bei vielen Banden ist zu erwarten, daß für kleine p der Fall a), für große der Fall b) verwirklicht ist. Da erhebt sich die Frage, wie die Terme des Falles a) den Termen des Falles b) zuzuordnen sind. Der Fall b) kann auch für kleine p auftreten, wenn nur die Wechselwirkung von l und s klein genug ist. Dann hat p für die einzelnen Komponenten die Zählung

$$\begin{aligned} p = p_l + s &= i_l + s + \text{ganze Zahl} \\ p_l + s - 1 &= i_l + s - 1 + \text{ganze Zahl} \\ &\cdots\cdots\cdots \\ p_l - s &= |i_l - s| + \text{ganze Zahl}. \end{aligned}$$

Im Falle a) haben wir für p die Zählung

$$\begin{aligned} p = i_l + i_s + \text{ganze Zahl} = &\; i_l + s + \text{ganze Zahl} \\ &\; i_l + s - 1 + \text{ganze Zahl} \\ &\cdots\cdots\cdots \\ &\; |i_l - s| + \text{ganze Zahl}. \end{aligned}$$

Diese Übereinstimmung der Zählung legt es nahe, den Term $i_s = s$ des Falles a) dem Term $p = p_l + s$ des Falles b), den Term $i_s = s - 1$ des Falles a) dem Term $p = p_l + s - 1$ des Falles b) usw. zuzuordnen.

Um die wirkliche Abhängigkeit des Termwertes von p zu erhalten, haben wir zwischen den beiden Grenzfällen a) und b) zu interpolieren.

Dies ist qualitativ sehr leicht möglich, da für $p_l - i_l = 0$ die Gleichungen (2) und (3) fast dasselbe liefern wie (1) für $p - i = 0$. Fig. 3 gibt den Typus der Abhängigkeit der Energie von p für den Fall $i_l = 1$, $s = 1$ wieder, als Abszisse ist $p - i$ für kleine p, $p_l - i_l$ für große p gewählt (die ganze Zahl der vorhin angegebenen Zählung).

Wir haben uns davon überzeugt, daß Fall a) und b) die gleichen Werte von p liefern. Wenn wir nun diese Zählungen mit solchen vergleichen, die wir bei anderen Verhältnissen der oben angegebenen Wechselwirkungen erhalten, so zeigen sich nicht immer die gleichen p in gleicher Zahl. Das liegt daran, daß nicht alle der von uns gezählten Terme das statistische Gewicht 1 haben. Vertauschen wir in unseren Zählungen gleichzeitig i_l mit $-i_l$ und i_s mit $-i_s$, so erhalten wir keine neuen Terme. Die von uns gezählten Terme mit $i_l > 0$ haben also alle das statistische Gewicht 2. Es wäre also möglich, daß sie bei geeigneter Wahl der Wechselwirkungsverhältnisse noch aufspalten. Nun sind zwar andere, einfache Verhältnisse als die im Falle a) und b) behandelten von der Wirklichkeit sehr verschieden. Aber da gerade eine Aufspaltung sehr leicht festzustellen ist und das qualitative Termschema viel stärker verändert als eine Verschiebung, müssen wir doch untersuchen, ob wirklich alle Terme mit dem Gewicht 2 aufspalten können. Wir betrachten daher noch den Fall, wo die Wechselwirkung 1 (l_r und s_r unter sich) groß ist gegen 3 (l und s), 3 groß ist gegen 2 (Störung durch zwei Kerne) und diese wiederum groß gegen den Einfluß der Rotation (Fall c). In erster Näherung fügen sich l und s wie im Atom zur Resultierenden j zusammen; in zweiter Näherung ist j gegen die Kernverbindung richtungsgequantelt (mit i) und führt eine Präzession um sie aus; darüber lagert sich die Rotation (Gesamtdrehimpuls p). Schließlich betrachten wir noch den Fall, wo Wechselwirkung 1 groß ist gegen 4 (Rotation), diese groß gegen 2 und diese groß gegen 3 (Fall d). In erster Näherung rotiert das Kerngerüst (Drehimpuls sei p_r), in zweiter Näherung schließen sich p_r und l zu einer Resultierenden p_l zusammen, in dritter Näherung bilden p_l und s die Resultierende p. Die folgende Tabelle

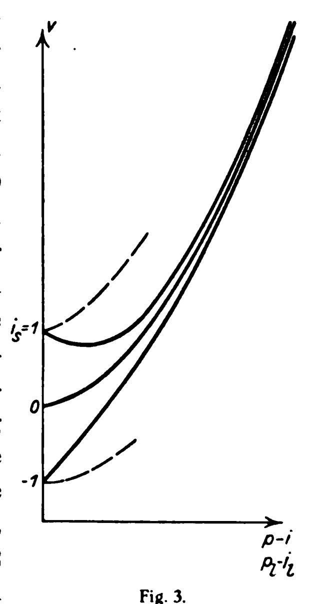


Fig. 3.

gibt für alle vier Fälle die Möglichkeiten für die Quantenzahlen an beim Beispiel $l = 1$, $s = 1$.

Tabelle 1.

Fall a) $2 \gg 3 \gg 4$			Fall b) $2 \gg 4 \gg 3$		
i_l	i_s	p	i_l	p_l	p
0	0 ± 1	0 1 2 3 ... (von 1 ab mit Gewicht 3)	0	0 1 2 ...	0 1 2 3 ... (von 1 ab mit Gewicht 3)
1	-1	0 1 2 3 ... (Gewicht 2)	1	1 2 3 ...	0 1 2 3 ... (Gewicht 2)
	0	1 2 3 ... (Gewicht 2)			1 2 3 ... (Gewicht 2)
	$+1$	2 3 ... (Gewicht 2)			2 3 ... (Gewicht 2)

Fall c) $1 \gg 3 \gg 2 \gg 4$			Fall d) $1 \gg 4 \gg 2 \gg 3$		
j	i	p	p_r	p_l	p (alle Gewichte 1)
0	0	0 1 2 3 ... (Gewicht 1)	0 1 2 ...	0 1 2 3 ...	0 1 2 3 ...
1	0	0 1 2 3 ... (Gewicht 1)			1 2 3 ...
	± 1	1 2 3 ... (Gewicht 2)			1 2 3 ...
2	0	0 1 2 3 ... (Gewicht 1)		1 2 3 ...	0 1 2 3 ...
	± 1	1 2 3 ... (Gewicht 2)			1 2 3 ...
	± 2	2 3 ... (Gewicht 2)			2 3 ...
				1 2 3 ...	0 1 2 3 ...
					1 2 3 ...
					2 3 ...

Wenn man die Terme entsprechend ihrem statistischen Gewicht mehrfach zählt, so liefert jeder Fall die gleichen Werte von p in gleicher Anzahl. Dagegen liefert Fall c) mehr getrennte Terme als Fall a) und b), Fall d) liefert noch mehr getrennte Terme. Die Aufspaltung bei c) ist schon bei verschwindender Rotation vorhanden. Bei Annäherung an den Fall d) spalten alle Terme mit $i_l \neq 0$ in zwei auf, die Terme mit $i_l = 0$ entsprechend ihrem Gewicht. Hier handelt es sich aber um eine Aufspaltung, die erst bei großer Rotation merklich wird und bei verschwindender Rotation Null ist[1]).

Wir sehen also: Außer den oben erwähnten Aufspaltungen sind noch andere feine Aufspaltungen möglich. Zum Teil sind es solche, die auch bei Fehlen der Rotation auftreten, zum Teil solche, die erst bei rascher Rotation merklich werden.

Im Falle von Molekeln, bei denen ein Teil der Elektronen um einen Kern, die übrigen um den anderen Kern kreisen, die also durch An-

[1]) Dies ist ja die Deutung, die A. Kratzer, Ann. d. Phys., **71**, 72, 1923, für Dublettaufspaltungen gibt.

näherung zweier Molekeln entstehen, ist der Einfluß des einen Kerns auf das Elektronengebäude des anderen schwächer. Es braucht also nicht in jedem Falle der Einfluß des Vorhandenseins zweier Kerne auf die Elektronenbewegung groß zu sein gegen den Einfluß der Kopplung von l_τ und s_τ; wir hätten auch Übergänge von Fall a) und einem anderen Falle zu erwarten, bei dem in erster Näherung die Elektronenterme zweier Atome vorhanden sind, die in zweiter Näherung durch die gegenseitige Beeinflussung der Atome aufspalten [nahezu Fall c)].

§ 3. Die Bandenlinien. Um aus den Termen die Linien herleiten zu können, müssen wir uns die Kombinationsregeln mit Hilfe des Korrespondenzprinzips überlegen. Als streng erfüllt ist zu erwarten die Regel für den gesamten Drehimpuls $\Delta p = 0$ oder ± 1. Im Falle a) ist ferner die Regel $\Delta i_l = 0$ oder ± 1 zu erwarten. In Analogie zu der entsprechenden Regel beim Paschen-Backeffekt der Atome dürfte i_s ungeändert bleiben. Im Falle b) erwarten wir $\Delta i_l = 0$ oder ± 1 und $\Delta p_l = 0$ oder ± 1. Eine Überlegung ähnlich der zur Abschätzung der Intensitäten in Multipletts bei Atomen[1]) besagt hier, daß gleichsinnige Änderungen von p_l und p intensivere Linien geben als andere. Betrachten wir im Falle b) nur diese intensiven Linien, so entsprechen die Regeln im Falle b) genau den Regeln im Falle a).

Wegen $\Delta i_s = 0$ werden die Banden selbst nicht wesentlich verwickelter als die Terme. Wir erhalten nur wegen $\Delta p = 0, \pm 1$ im allgemeinen die drei bekannten Zweige. Ihre Feinstruktur entspricht der der Termsysteme.

Das gibt im wesentlichen folgende Fälle:

1. In beiden kombinierenden Termsystemen ist $s > 0$, mindestens in einem ist $i_l > 0$:

Für die Vielfachheit der Zweige ist das kleinere der beiden s maßgebend. Jeder der drei Zweige ist $2s + 1$ mal vorhanden. Für kleine Rotationen sind die Linien äquidistant. Bemerkenswert ist die Lage der Linien für kleine p. Das von der Rotation herrührende Glied lautet in erster Näherung

$$p + 1 \rightarrow p: \frac{h}{8\pi^2 A}[(p+1)(p+2) - p(p+1)] = \frac{h}{4\pi^2 A}(p+1),$$

$$p \rightarrow p + 1: \frac{h}{8\pi^2 A}[p(p+1) - (p+1)(p+2)] = \frac{-h}{4\pi^2 A}(p+1).$$

[1]) A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 11, 131, 1922.

Zwischen den beiden Zweigen klafft also eine Lücke. Fängt in beiden Termsystemen p bei Null an, so entsteht ein Abstand, der doppelt so groß ist als die anderen: eine Linie fällt aus. Da p bei i anfängt, fallen $i_a + i_e + 1$ Linien aus, wo die Indizes a und e sich auf Anfangs- und Endzustand beziehen. Da i bei den einzelnen Banden eines Multipletts verschieden ist, ist die Zahl der ausfallenden Linien bei ihnen verschieden. Numerieren wir die Bandenlinien durch $p - i$ des Anfangs- und Endzustandes, so kommen dort, wo der Fall b) verwirklicht ist, Linien gleicher Nummer aus entsprechenden Zweigen der verschiedenen Banden eines Multipletts einander nahe; ferner erhalten die Linien kleinster Rotation

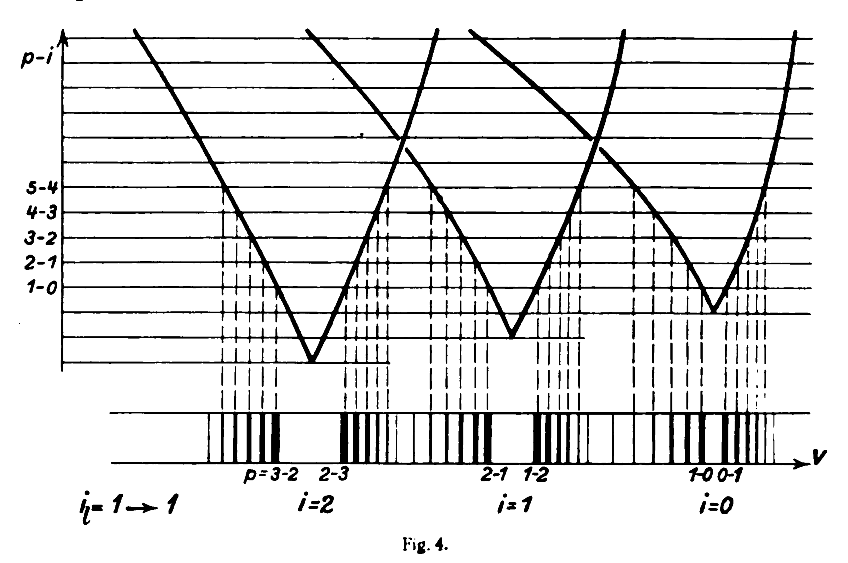


Fig. 4.

im Falle $s \leqq i_l$ dieselbe Nummer. Die Zahl der Stellen wird jedoch durch p bezeichnet. Für den Übergang $i_l = 1 \rightarrow 1$ und $s = 1$ sind die Verhältnisse in Fig. 4 dargestellt.

2. In beiden Termsystemen ist $i_l = 0$, $s > 0$. Im Falle a) und b) erhalten wir keine Feinstruktur; bei Annäherung an andere Fälle kann eine Aufspaltung in $2s + 1$ Komponenten auftreten.

3. In mindestens einem Termsystem ist $s = 0$. Wir erhalten keine Feinstruktur im Falle a) und b). In anderen Fällen kann bei $l > 0$ eine feine Dublettaufspaltung auftreten.

§ 4. Empirische Feinstrukturen. Da die Mannigfaltigkeit der betrachteten theoretischen Fälle schon nicht ganz einfach ist, dürfen wir

uns nicht wundern, wenn wir die empirisch bekannten Banden nicht immer eindeutig einem theoretischen Falle zuordnen können.

Von unseren theoretischen Regeln scheint die immer erfüllt zu sein, daß nur entsprechende Komponenten einer Termfeinstruktur miteinander kombinieren. Es ist kein Fall bekannt, wo etwa durch Kombination zweier Dublettstrukturen eine Triplett- oder Quartettstruktur entsteht. Wir erblicken darin eine Stütze für die Auswahlregel $\Delta i_s = 0$.

Daß für die Änderung der Nebenquantenzahl der Elektronen nicht dieselben Regeln gelten wie im Atom, beweist das Vorkommen von drei Bandensystemen bei BO und CO^+, deren Elektronensprungfrequenzen der Gleichung

$$\nu_1 + \nu_2 = \nu_3$$

genügen[1]). Solche „ungeradzahligen zyklischen Gruppen von Linien" kommen bei Atomen in normalen Fällen nicht vor wegen der Regel $\Delta l = \pm 1$ für ein Elektron[2]). Ihr Auftreten bei Molekeln dürfte dem Durchbrechen der Auswahlregel für Atome, das in starken elektrischen Feldern auftritt, entsprechen.

Nun zu den Feinstrukturen selbst. Mulliken[3]) zeigt am Beispiel von BO, CO^+, CN, N_2^+, wie die gleiche Gesamtzahl der Elektronen zu gleichartigen Spektren führt; Mecke[4]) macht auf Grund des empirischen Materials wahrscheinlich, daß bei ungerader Gesamtzahl der Elektronen eine gerade Anzahl von Feinstrukturkomponenten auftritt, bei gerader Gesamtzahl eine ungerade Zahl von Komponenten. Wir stellen die bisher bekannten Fälle[5]) in Tabelle 2 zusammen; dabei ist nur auf die Feinstruktur der Elektronenterme geachtet.

Tabelle 2.

Träger	Zahl der äußeren Elektronen	Multiplettstruktur
CuH	2	Singuletts
CH?	5?	Dubletts
BO, CO^+, CN	9	Singuletts und Dubletts
N_2, CO	10	Tripletts
NO	11	Dubletts

1) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 259, 1925; R. T. Birge, Nature **116**, 207, 1925.

2) Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.

3) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.

4) R. Mecke, Naturwissensch. **13**, 698, 1925.

5) R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925; CO und NO nach R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926.

In dem einen Falle, in dem sich Zahlenangaben über Triplettstruktur finden, bei der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffs[1]), sind die Elektronenfrequenzen äquidistant.

Daß die Größe der Feinstruktur ungefähr dieselbe ist wie in Atomen und sich durch eine Formel darstellen läßt, die der Landéschen für Atome analog ist, darauf hat Mecke[2]) hingewiesen und am Beispiel der Banden von MgF, CaF ..., BaJ erläutert.

Neben den durch Einfluß von s gedeuteten Feinstrukturen haben wir nun noch feinere Aufspaltungen. So zeigen die violetten Cyanbanden, die negativen Stickstoffbanden, die zweite positive Gruppe des Stickstoffs, die C + H-Banden eine feine Dublettstruktur (bei N_2 und C + H neben der oben angegebenen gröberen Struktur). Wir können sie im Prinzip deuten als Aufspaltung eines Terms, der bei strenger Gültigkeit unserer Fälle a) und b) das statistische Gewicht 2 hat.

Wir betrachten jetzt einige genauer bekannte Banden[3]). Bei den Banden ohne eine bei verschwindender Rotation vorhandene Feinstruktur (Kupferhydridbanden, β-Banden des BO, violette Cyanbanden, negative Gruppen des Stickstoffs usw.) haben wir stets eine ausfallende Nullinie. Wir müssen also auf $i_l = 0$ schließen. Bei den violetten Cyanbanden und den negativen Stickstoffbanden treten mit wachsender Rotationszahl feine Dublettstrukturen auf; wir dürfen darin wohl Aufspaltungen von Termen sehen, die in unserem einfachen Modell a) das statistische Gewicht 2 haben.

Eine Reihe von Banden (Heliumbanden, Banden von Quecksilberhydrid usw. fallen dadurch auf, daß sich positiver und negativer Zweig nicht mit einer ganzzahligen Lücke aneinander schließen. Kratzer trägt diesem Verhalten dadurch Rechnung, daß er die Rotationsterme durch eine Reihenentwicklung darstellt, die nach Potenzen einer viertelzahligen Laufzahl fortschreitet. Wir können dieses Verhalten nicht deuten.

Die roten Cyanbanden, die α-Banden des BO und die „Kometenschweifbanden“ des CO^+ zeigen eine Dublettaufspaltung, die sich, soweit bekannt, wie in unserem Fall a) verhält. Es ist der Typus der Heurlingerschen Banden mit Dublettserien (Meckes Typus II). Dies würde

[1]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924.

[2]) R. Mecke, Naturwissensch. **13**, 755, 1925; vgl. auch R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926. Wie mir Herr Mecke mitteilt, wird eine demnächst erscheinende Arbeit von ihm weitere Belege bringen (Anm. bei der Korrektur).

[3]) Vgl. z. B. R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

$s = \frac{1}{2}$, $i_l = 0$ bedeuten. Mulliken[1]) hat den gemeinsamen Endterm N der Cyanbanden (und der BO- und CO^+-Banden) und die beiden Anfangsterme A und B mit einem S-, P- und S-Term der Alkalien verglichen; von den neun äußeren Elektronen können ja acht eine abgeschlossene Schale bilden und eins wie bei den Alkalien übrigbleiben. Der Bau der Banden ist auch nach unseren Überlegungen damit im Einklang. Es könnte aber z. B. auch der gemeinsame Endterm N dem S-Grundterm der Alkalien entsprechen, der Dubletterm A der Komponente $i_l = 1$ und der höhere Singuletterm B der Komponente $i_l = 0$ des P-Terms. Natürlich sind auch noch andere Deutungen möglich.

Gut bekannt sind auch einige Kohlehydridbanden[2]). Bei einer stellt Kratzer im Endterm vier Komponenten fest. Für verschwindende Rotation scheint Dublettstruktur vorzuliegen ($s = \frac{1}{2}$) und außerdem eine erst mit wachsender Rotation auftretende Dublettstruktur. Die für Rotation null vorhandenen Dubletts rücken mit wachsender Laufzahl zusammen. In der Nähe der Nullinien sind die Verhältnisse empirisch noch nicht genügend geklärt. Da hier die Dublettaufspaltung ungefähr gleich der Rotationsaufspaltung ist, haben wir nicht ganz den einfachen Fall a) zu erwarten.

Bei der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden[3]) haben wir Tripletts im Anfangs- und Endterm. Die Komponenten sind äquidistant. Die Zahl der bei $p = 0$ ausfallenden Linien läßt sich aus den Beobachtungen nicht entnehmen. Mecke[4]) gibt aber an, daß die Zahl der Stellen für jede Feinstrukturkomponente eine andere ist, wenn man die Laufzahl so zählt, daß für große Rotation Linien gleicher Laufzahl einander nahe kommen. Dies ist im Einklang mit unseren allgemeinen Betrachtungen.

Zur Erläuterung gibt Tabelle 3 einige Linien der Bande λ 3942 in der Numerierung von Lindau, die (bis auf eine für alle Komponenten gleiche Konstante) unserem p_l folgt.

Zwischen $R_1(2)$ und $P_1(7)$ klafft die Lücke 27,6; sie hat die Größe von 13 oder 14 Differenzen; danach würden zwischen $R_1(1)$ und $P_1(1)$ noch 5 oder 6 Stellen sein. Die Lücke 21,1 zwischen $R_2(2)$ und $P_2(3)$ hat die Größe von etwa 7 Differenzen; danach würden zwischen $R_2(1)$

---

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.
[2]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **23**, 298, 1925.
[3]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 313, 1924.
[4]) R. Mecke, ebenda **28**, 261, 1924. Dort wird eine Formel angegeben, die dieses Verhalten formal darstellt.

Tabelle 3.

$R_1 P_1$			$R_2 P_2$			$R_3 P_3$		
Nr.	ν	$\Delta\nu$	Nr.	ν	$\Delta\nu$	Nr.	ν	$\Delta\nu$
8	424,6	7,0	8	417,4	7,1	8	411,6	7,5
7	17,6	6,4	7	10,3	6,8	7	04,1	7,1
6	11,2	6,0	6	03,5	6,2	6	397,0	6,6
5	05,2	5,7	5	397,3	5,9	5	90,4	6,2
4	399,5	5,1	4	91,4	5,3	4	84,2	5,6
3	94,4	4,7	3	86,1	4,9	3	78,6	5,7
2	89,7		2	81,2		2	72,9	
						— 1	361,3	2,5
						— 2	58,8	1,8
			— 3	360,1	1,3	— 3	57,0	1,6
			— 4	58,8	0,8	— 4	55,4	1,0
			— 5	58,0	0,2	— 5	54,4	0,4
			— 6	57,8	— 0,2	— 6	54,0	— 0,1
— 7	362,1	— 0,7	— 7	58,0	— 0,5	— 7	54,1	— 0,7
— 8	62,8	— 1,0	— 8	58,5	— 1,1	— 8	54,8	
— 9	63,8	— 1,5	— 9	59,6				
— 10	65,3							

und P_3(1) noch 3 Stellen sein. Die Lücke 11,6 zwischen R_3(2) und P_3(1) hat die Größe von 3 Differenzen; danach würde zwischen R_3(1) und P_3(1) noch eine Stelle sein.

Der R_1- und P_1-Zweig und wahrscheinlich auch der R_2- und P_2-Zweig zeigen noch eine feine Dublettstruktur, die wir als Aufspaltung von Termen mit dem Gewicht 2 deuten.

Den Intensitätswechsel, der hier und bei anderen Banden auftritt, können wir nicht erklären.

§ 5. Zeemaneffekte von Banden. Man kann das Verhalten der Atomterme im Magnetfeld nahezu dadurch herleiten[1]), daß man die Wechselwirkungsenergie der Elektronenbahn mit dem Felde gleich dem klassischen Ausdruck

$$h \, . \, o \, . \, l \, . \cos (l \mathfrak{H})$$

(o ist Larmorfrequenz), und die Wechselwirkungsenergie des Drehimpulses s gleich

$$2 \, . \, h \, o \, . \, s \, . \cos (s \mathfrak{H}).$$

setzt. Für schwaches Magnetfeld erhält man die Aufspaltung $o \, m \, g$, wo

$$g = 1 + \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2 j^2},$$

[1]) W. Pauli jun., ZS. f. Phys. **20**, 371, 1923.

während in Wirklichkeit nach Landé

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

ist. Diesen letzteren Ausdruck erhält man durch Anwendung der Quantenmechanik [1]).

Wir wollen jetzt dieses Modell auf die Terme der Molekeln anwenden für den Fall, daß das Magnetfeld hinreichend schwach ist.

In allen Fällen erhalten wir dann als neue Störung im Modell eine Präzession des richtungsgequantelten Gesamtdrehimpulses p um die Feldrichtung.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen Kernrotation und Magnetfeld können wir als sehr klein vernachlässigen. Wir erhalten dann für die magnetische Energie

$$W = h\,o\left(\sum \bar{l}_\tau + 2\sum \bar{s}_\tau\right),$$

wo der Strich zeitliche Mittelwerte bedeutet. Im Falle a) (siehe Fig. 1) wird, wenn q die Komponente von p in der Feldrichtung ist,

$$W = h\,o\,(i + i_s)\cos(i\,p)\cos(p\,q)$$
$$= h\,o\,(i + i_s)\frac{i\,q}{p^2}\,.$$

Durch die Quantenmechanik wird dieser Ausdruck noch etwas abgeändert.

Jeder Rotationsterm spaltet also in $2q + 1$ äquidistante Terme auf. Der Abstand der äußersten Komponenten nimmt mit wachsendem p ab. Im Falle b) wird (Fig. 2)

$$W = h\,o\,[i_l \cos(i_l p_l)\cos(p_l p) + 2\,s\cos(s\,p)]\cos(p\,q)$$
$$= h\,o\left[\frac{i_l^2}{2\,p_l^2}(p^2 + p_l^2 - s^2) + (p^2 + s^2 - p_l^2)\right]\frac{q}{p^2}\,.$$

Für $s > 0$ erhalten wir zwei Glieder, deren erstes mit wachsendem p gegen 0 geht und deren zweites auch für große p die Größenordnung $h\,o$ behält. Auch hier spaltet jeder Term in $2q + 1$ äquidistante Terme auf.

Sowie das Magnetfeld stärker wird, werden die Kopplungsverhältnisse sofort unübersichtlich. Dies tritt wegen der Kleinheit des Rotationseinflusses im allgemeinen schon bei relativ schwachen Feldern

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. (im Druck).

ein. Aus diesem Grunde dürfte es nicht leicht sein, Zeemaneffekte an Banden bei einfachen Kopplungsverhältnissen empirisch zu erhalten. Wenn es jedoch gelingt, dürfte es ein ganz wichtiges Hilfsmittel zur Deutung der Bandenspektren werden.

Das Verschwinden der Zeemanaufspaltung mit wachsender Rotationszahl scheint empirisch festgestellt zu sein. Im übrigen ist das empirische Material noch zu gering, als daß man Vergleiche anstellen könnte. Eine Reihe von Einflüssen stärkerer Magnetfelder scheint festgestellt zu sein [1]).

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

---

[1]) Vgl. die Zusammenfassungen bei E. Hulthén, l. c., und A. Kratzer, Enc. d. math. Wiss. V. l. c.

Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes.

Von M. Berek in Wetzlar.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1926.)

Teil I zeigt, daß das Prinzip der ungestörten Superposition von Schwingungen zur Darstellung von kohärenten und inkohärenten Eigenschaften des unpolarisierten Lichtes den Begriff einer von 0 verschiedenen, endlichen Verweilzeit erfordert. Hieraus folgen maximale Kohärenzlänge, Bereich der natürlichen monochromatischen Strahlung u. a. Teil II wird die Interferenzen bei hohen Gangunterschieden unter Berücksichtigung der Kohärenz und Konsonanz behandeln, Teil III die Interferenzen, welche durch Beugung entstehen. Teil IV wird das eigentliche Ziel der Untersuchung enthalten: die optische Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte.

I. Folgerungen, welche sich aus dem Bestehen von Kohärenzeigenschaften des Lichtes und aus der Gültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition von Schwingungen für die speziellere Art dieser Kohärenzeigenschaften ergeben[1]).

Da Angaben über Kohärenzeigenschaften des Lichtes auf der Grundlage experimenteller Beobachtung anders als durch Feststellung von Unterschieden der Helligkeit oder der Farbe nicht möglich sind, ist in jedem so gewonnenen Befund der Kohärenzverhältnisse zugleich implizite der Einfluß des Dissonanzphänomens zufolge der endlichen Breite des benutzten Spektralbereichs enthalten. Dissonanz und endliche Kohärenzlänge werden zwar vielfach letzten Endes auf die gleichen Ursachen zurückgeführt, doch wollen wir, wenigstens zunächst, in unseren Betrachtungen von vornherein Kohärenz und Inkohärenz einerseits und Konsonanz und Dissonanz andererseits als etwas hinsichtlich des Wirkungsgrades Verschiedenes ansehen und die eventuelle Feststellung näherer Beziehungen ruhig dem Ergebnis der weiteren Untersuchung überlassen. Der Einfluß des Dissonanzphänomens läßt sich von einem etwaigen, durch andere Ursachen bedingten Aufhören der Kohärenz leicht dadurch aussondern, daß man den Begriff der Monochromasie der Strahlung hinreichend eng begrenzt. Denken wir uns durch einen Spektral-

---

[1]) Nach einem in der Sitzung des Gauvereins „Hessengau" der D. Phys. Ges. am 23. Januar 1926 in Marburg gehaltenen Vortrag. Nach Niederschrift erschienen zwei für das Kohärenzproblem wichtige Untersuchungen von E. Rupp und J. Palacios [Ann. d. Phys. (4) 79, 1 bzw. 55, 1926]. Ein näheres Eingehen auf diese Arbeiten sowie ebenfalls auf die früheren von G. Mie und W. Wien habe ich unterlassen, weil, wie der obenstehende Titel der vorliegenden Mitteilung besagt, das Kohärenzproblem hier von ganz anderer Grundlage aus zu behandeln versucht ist.

apparat einen so kleinen Bereich $\Delta\lambda$ von Wellenlängen ausgesondert, daß auch bei den größten Gangunterschieden, die jedesmal bei einem Interferenzversuch gerade in Frage kommen, die innerhalb $\Delta\lambda$ liegenden Lichtarten noch keine irgendwie mit Hilfe unserer Beobachtungsinstrumente feststellbare Dissonanzwirkung erkennen lassen, so wollen wir eine solche Strahlung als monochromatisch in bezug auf die Wegdifferenz Γ bezeichnen. Ihr Bereich ist

$$\Delta\lambda \ll \frac{\lambda^2}{\Gamma}. \tag{1}$$

Wir können dann jederzeit das Dissonanzphänomen der nichtmonochromatischen Strahlung durch einfache Integration über den Bereich

$$\lambda_2 - \lambda_1 \gg \Delta\lambda$$

aus den für die durch (1) definierte monochromatische Strahlung sich ergebenden Verhältnissen gewinnen. Zwar ist so der Begriff der monochromatischen Strahlung zunächst nur relativ definiert, nämlich in bezug auf die Versuchsbedingung Γ; aber wir haben dafür den Vorteil, keinen Schwierigkeiten energetischer Art zu begegnen, solange Γ endlich bleibt.

Wie der Titel der Untersuchung besagt, soll das Kohärenzproblem auf der Grundlage des Prinzips der ungestörten Superposition von Schwingungen entwickelt werden. Damit ist der Gültigkeitsbereich der folgenden Ausführungen zugleich festgelegt wie abgegrenzt: Er deckt sich vollständig mit dem Gültigkeitsbereich der Linearität der Maxwellschen Grundgleichungen.

In einer Ebene seien gegeben ν Ausgangsstellen von Lichtschwingungen, wobei es dahingestellt bleiben mag, ob es sich um primäre (selbstleuchtende) oder sekundäre (nichtselbstleuchtende) Erregungszentren handelt. In einem beliebigen Punkte dieser Ebene befinde sich der Nullpunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems, dessen ζ-Achse senkrecht steht auf der Ebene der Erregungszentren. Besitzen die ν Erregungszentren nicht die Fähigkeit, dauernd beobachtbare Interferenzen zu erzeugen, so sei die resultierende Helligkeit in einem Punkte $\Pi(\xi, \eta, \zeta)$ gleich H_{ink}. Besitzen aber einige oder alle Erregungszentren die Fähigkeit, miteinander dauernd beobachtbare Interferenzen zu erzeugen, so ist die Helligkeit in $\Pi(\xi, \eta, \zeta)$

$$H = H_{\text{ink}} + \Delta H, \tag{2}$$

worin ΔH eine positive oder negative Größe sein kann und eine Funktion von ξ, η, ζ ist. Greifen wir in einer Ebene $\zeta = \text{const}$, welche hinreichend weit von der Ebene der Erregungszentren absteht, zwei

solche Stellen heraus, für welche H extreme Werte annimmt, so kennzeichnet

$$\frac{H_{\max} - H_{\min}}{H_{\max} + H_{\min}} = \frac{(\Delta H)_{\max} - (\Delta H)_{\min}}{2 H_{\text{ink}} + (\Delta H)_{\max} + (\Delta H)_{\min}} = K_\nu \tag{3}$$

die Deutlichkeit der beobachtbaren Interferenzen: K_ν ist ein Maß für den Kohärenzgrad bzw. für den Konsonanzgrad des Komplexes der ν Erregungszentren. Bei vollkommener Interferenzfähigkeit ist $(\Delta H)_{\max} = (\nu - 1) H_{\text{ink}}$ und $(\Delta H)_{\min} = -H_{\text{ink}}$, woraus folgt $K_\nu = 1$; bei vollkommener Unfähigkeit, beobachtbare Interferenzen zu erzeugen, ist $\Delta H = 0$, also $K_\nu = 0$.

Der nach einer beliebigen Richtung genommenen Komponente des Schwingungsvorganges wird in der Theorie der Interferenzerscheinungen gewöhnlich ein Ansatz von der Form

$$\varphi = A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} - \delta\right) \tag{4}$$

zugeordnet, wobei A und δ als Konstante angesehen werden. Superponiert man zwei solcher einfach harmonischer Schwingungen von gleicher Schwingungsdauer, so wird die Amplitude der resultierenden Schwingung ebenfalls eine Konstante, d. h. es müßten dauernd beobachtbare Interferenzen entstehen.

In Wirklichkeit trifft das aber nur für kohärente Schwingungen zu. Um für inkohärente Schwingungen zu einem mit der Erfahrung übereinstimmenden Ergebnis der Rechnung zu gelangen, muß man bei Zugrundelegung des Ansatzes (4) die Anwendung des Superpositionsverfahrens für solche Schwingungen verbieten und vorschreiben, die Einzelintensitäten zu addieren. Hierdurch werden zugleich die Unzulänglichkeiten, die in dem Ansatz (4) enthalten sind, gekennzeichnet.

Um die beim Zusammenwirken von inkohärenten Schwingungen auftretenden Intensitätsverhältnisse durch einfache Superposition der Schwingungen zu erklären, braucht man nur an Stelle von (4) den allgemeineren Ansatz

$$\varphi = A_{t-\frac{r}{c}} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} - \delta_{t-\frac{r}{c}}\right) \tag{5}$$

der Betrachtung zugrunde zu legen, wo Amplitude A und Phasengröße $2\pi\delta$ als regellose Funktionen der Zeit angesehen werden. Ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, die sich dann aber für die Erklärung der Erscheinungen bei kohärenten Schwingungen ergeben, kann man auch gegen die Benutzung eines solchen Ansatzes grundsätzlich folgender-

maßen argumentieren: Jede Schwingung (5) mit zeitlich variabler Amplitude und Phasengröße läßt sich durch Entwicklung in eine Fourierreihe als ein Spektrum von Schwingungen darstellen; greift man aus diesem Spektrum eine einzelne Schwingung heraus, so hat man wieder den Ansatz von genau der Form (4) mit konstantem A und δ: d. h. wir sind genau so weit wie zuvor. Aus diesem Kreise gibt es nur einen Ausweg, nämlich durch den Schluß: es ist grundsätzlich unmöglich, einem monochromatischen Strahlungsvorgang einen einfach harmonischen Schwingungsvorgang im Sinne eines Gliedes einer Fourierreihe zuzuordnen; wenn aber andererseits unsere Apparaturen die Eigenschaft haben, Schwingungsvorgänge mit variabler Amplitude als Spektren darzustellen, ganz entsprechend einer Fourierentwicklung, so ist es uns mit diesen Apparaten a priori unmöglich, eine monochromatische Strahlung als solche von nur einer Frequenz festzustellen.

Die Forderung, das Kohärenzproblem mit der Allgemeingültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition in Einklang zu bringen, führt uns also vollständig zu den gleichen Anschauungen, welche, von ganz anderer Basis ausgehend, M. Planck[1]) hinsichtlich des Wesens der monochromatischen Strahlung entwickelt hat. Wir müssen demnach davon absehen, einen einfachen harmonischen Schwingungsvorgang im Sinne eines Gliedes einer Fourierentwicklung als Elementarvorgang der Anwendung des Prinzips der ungestörten Superposition zugrunde zu legen, sondern der Elementarvorgang muß von vornherein so gewählt werden, daß er einer endlichen Spektralbreite $\Delta\lambda$ Rechnung trägt. Für $\Delta\lambda$ gilt dann die Bedingung (1).

Der Schwingungsvorgang, welcher einer solchen Breite $\Delta\lambda$ entspricht, läßt sich, in bezug auf eine Komponente betrachtet, darstellen durch eine cos-Schwingung der Schwingungsdauer T mit zeitlich variabler Amplitude und Phasengröße, also durch den Ansatz (5), wenn wir uns dann unter $A_{t-\frac{r}{c}}$ und $\delta_{t-\frac{r}{c}}$ eine bestimmte, durch $\Delta\lambda$ gegebene Abhängigkeit von der Zeit vorstellen. Setzen wir aber diese durch $\Delta\lambda$ definierte monochromatische Strahlung als unpolarisiert voraus, so werden zufolge der raschen Veränderlichkeit des Schwingungscharakters $A_{t-\frac{r}{c}}$ und $\delta_{t-\frac{r}{c}}$ viel allgemeinere, vorerst gar nicht anzugebende Funktionen der Zeit, d. h. die nach einer Richtung genommene Komponente des Schwingungsvorgangs für monochromatisches unpolarisiertes Licht

[1]) M. Planck, Ann. d. Phys. (4) 7, 396—398, 1902.

wird dargestellt durch genau den Ansatz (5), wo jetzt auch A und δ irgendwelche Funktionen der Zeit sind. Das Prinzip der Superposition fordert dann für die Resultierende von ν Schwingungen, gleichgültig, ob diese demselben Erregungszentrum entstammen oder nicht:

$$\Phi = \sum_{\nu} A_{\nu_{t-\frac{r_\nu}{c}}} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_\nu} - \frac{r_\nu}{\lambda_\nu} - \delta_{\nu_{t-\frac{r_\nu}{c}}} \right). \tag{6}$$

Entsprechen nun sämtliche ν Schwingungen monochromatischer Strahlung derselben Art, d. h. gleicher Spaltbreite $\varDelta\lambda$ und gleicher Intensitätsverteilung innerhalb derselben, so daß jeder der ν Schwingungen dieselbe Größe T und λ zugeordnet werden kann, so ist die beobachtbare Helligkeit

$$H_{\varDelta\lambda} \sim \overset{t_1 \quad t_2}{\overline{\mathfrak{A}^2 . \varDelta\lambda}}, \tag{7}$$

wo $\mathfrak{A}$ die Amplitude der resultierenden Schwingung und $\overset{t_1\, t_2}{\mathfrak{A}^2}$ einen Mittelwert über die Zeit der Beobachtung bedeutet. Ferner ist dann, wie bekannt,

$$\mathfrak{A}^2 = \left\{ \sum_{\nu} A_{\nu_{t-\frac{r_\nu}{c}}} \cos 2\pi \left(\frac{r_\nu}{\lambda} + \delta_{\nu_{t-\frac{r_\nu}{c}}} \right) \right\}^2 + \left\{ \sum_{\nu} A_{\nu_{t-\frac{r_\nu}{c}}} \sin 2\pi \left(\frac{r_\nu}{\lambda} + \delta_{\nu_{t-\frac{r_\nu}{c}}} \right) \right\}^2. \tag{8}$$

Um dem Ausdruck für H in (7) eine mit Gleichung (2) konforme Gestalt zu geben, bringen wir (8) mit Hilfe elementarer Umformungen auf folgende Form:

$$\mathfrak{A}^2 = \sum_{\nu} \left(A_{\nu_{t-\frac{r_\nu}{c}}} \right)^2 + 2 \sum_{p,\,q}^{\nu} A_{p_{t-\frac{r_\nu}{c}}} A_{q_{t-\frac{r_\nu}{c}}} \cos 2\pi \left(\frac{r_p - r_q}{\lambda} + \delta_{p_{t-\frac{r_\nu}{c}}} - \delta_{q_{t-\frac{r_\nu}{c}}} \right), \tag{9}$$

wo in der zweiten Summe p und q zwei beliebige der ν Schwingungen bedeuten und die Summation über alle möglichen Kombinationen je zweier Schwingungen innerhalb der Gesamtzahl ν zu erstrecken ist. Denken wir uns (9) in (7) eingesetzt, so ergibt der zeitliche Mittelwert der mit $\varDelta\lambda$ multiplizierten ersten Summe diejenige Helligkeit, welche gelten würde, wenn sämtliche superponierte Schwingungen untereinander völlig inkohärent wären (H_{ink} gemäß (2)); der zeitliche Mittelwert der mit $\varDelta\lambda$ multiplizierten zweiten Summe trägt dann der Modifikation der Helligkeit durch Kohärenz Rechnung ($\varDelta H$ gemäß (2)). Es definiert also der zeitliche Mittelwert der zweiten Summe in seinen auf variable ξ

und η bezogenen Maximal- und Minimalwerten gemäß (3) den Kohärenzgrad der ν Schwingungen.

Wäre nun der Veränderlichkeit des Schwingungscharakters im unpolarisierten Lichte nicht im mindesten eine Beschränkung auferlegt. so würde die zweite Summe in (9), als Mittelwert über die Zeit der Beobachtung genommen, wegen der gänzlichen Regellosigkeit von $\delta_p - \delta_q$ immer verschwinden, d. h. es wäre ΔH in (2) gleich Null und somit nach (3) auch $K_\nu = 0$. Damit also Kohärenz überhaupt möglich ist, muß auch im vollkommen unpolarisierten Licht die Veränderlichkeit des Schwingungscharakters einer gewissen Beschränkung unterliegen. Wesentlich ist, daß sich diese Notwendigkeit zu allererst ergibt mit Bezug auf die Veränderlichkeit der Phasengrößen. Aber auch die Amplitudenveränderlichkeit bleibt nicht ganz beliebig: Nehmen wir an, daß in (9) $\delta_p - \delta_q$ eine zeitlang konstant sei, so wird zwar jedem der in der zweiten Summe enthaltenen Glieder während dieser ganzen Zeit ein bestimmtes, durch

$$\cos 2\pi\left(\frac{r_p - r_q}{\lambda} + \delta_p - \delta_q\right)$$

gegebenes Vorzeichen zukommen, auch wenn A_p und A_q ganz beliebige Funktionen der Zeit sind, da A_p und A_q immer positive Größen sind; aber der Gesamtwert der zweiten Summe wird während dieser Zeit nur dann das gleiche Vorzeichen behalten, d. h. im Sinne der Erzeugung einer Interferenzerscheinung wirken, wenn die Veränderlichkeit der Amplituden während der genannten Zeit eine relativ kleine bleibt. Beachten wir nun, daß in (9) die Größen A und δ nach einer beliebigen Richtung genommene Komponenten darstellen. Die Veränderlichkeit einer Komponente wird aber durch zwei Ursachen bedingt: Durch die Änderung des Polarisationszustandes und durch die Dämpfung der Schwingung. Die Veränderung des Polarisationszustandes in der Schwingung erzeugt eine gleichzeitige Veränderung von A und δ in der Komponente; die Dämpfung erzeugt im wesentlichen nur eine Veränderung von A. Wir können jetzt den oben unterstrichenen Satz noch viel präziser aussprechen:

Damit Kohärenz überhaupt möglich ist, muß auch im vollkommen unpolarisierten Lichte die Veränderung des Polarisationszustandes einer gewissen Beschränkung unterliegen; und damit Kohärenz bis zu einer gewissen Größenordnung von Gangunterschieden möglich ist, muß die

Dämpfung der Schwingungen einer entsprechenden Beschränkung unterliegen.

In der Atomtheorie von N. Bohr wird die Frequenz des ausgestrahlten Lichtes zu den Bahnübergängen des Elektrons in Beziehung gebracht. Wir wollen jetzt analog die Veränderungen des Polarisationszustandes auf den Bahnwechsel beziehen: Mit Ablauf der Zeit $\mathfrak{T}$ (Verweilzeit) ändert sich jedesmal der Polarisationszustand völlig regellos. Wir haben also für die nach einer beliebigen Richtung genommene Komponente des Schwingungsvorganges wieder den allgemeinen Ansatz (5), wo A und δ ganz regellose Funktionen der Zeit

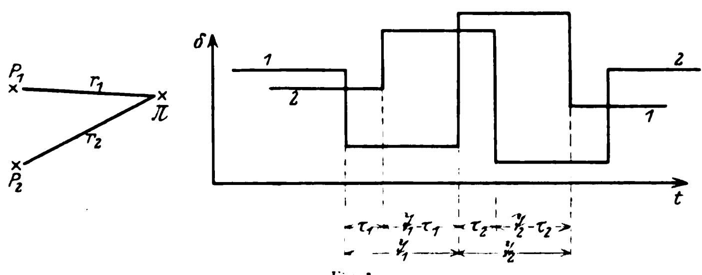


Fig. 1.
Verknüpfung der Phasenkonstanten $2\pi\delta$ in gleichgerichteten Komponenten zweier Schwingungen verschiedenen Ursprungs.

sind, jetzt aber mit der Beschränkung, daß δ eine Zeit $\mathfrak{T}$ hindurch konstant innegehalten wird, wobei wir zunächst annehmen, daß A sich innerhalb einer solchen Zeit $\mathfrak{T}$ nicht nennenswert ändert.

Wir betrachten zwei voneinander unabhängige Erregungszentren P_1 und P_2 (Fig. 1) und die zugehörigen Schwingungen in einem Punkte Π. Die nach derselben Richtung genommenen Komponenten der Schwingungen werden hinsichtlich ihrer Phasenkonstanten etwa den in der Figur dargestellten Gang aufweisen: Während der Zeit τ_1 sind die Phasengrößen $2\pi\delta$ in beiden Schwingungen konstant; die Schwingungen sind also innerhalb dieser Zeit τ_1 vollständig kohärent. Das gleiche gilt für jedes der darauffolgenden Zeitintervalle $\mathfrak{T}_1 - \tau_1$, τ_2, $\mathfrak{T}_2 - \tau_2$ usw., aber jedesmal in anderer Amplituden- und Phasenverknüpfung. Es entstehen also wohl Interferenzen von gewisser zeitlicher Dauer; aber diese Dauer ist jedesmal auf die Zeitintervalle τ bzw. $\mathfrak{T} - \tau$ beschränkt. Mit Ablauf dieser Zeitintervalle wechseln die Interferenzen jedesmal ihren Charakter. Sind nun diese Intervalle sehr kurz gegen die kürzeste in Frage kommende Beobachtungsdauer, so nehmen wir immer nur einen Mittelwert des Interferenzergebnisses über sehr viele solcher Intervalle

wahr, und da nun im Verlauf einer solchen Beobachtungsdauer die Amplituden- wie auch die Phasenverknüpfungen sehr oft und völlig regellos wechseln, spricht unser Auge diesem Lichte gänzlich inkohärente Eigenschaften zu.

Wir betrachten jetzt zwei einem und demselben Erregungzentrum entstammende Schwingungen, die nach Durchlaufen verschiedener Weglängen in Π zur Superposition gebracht werden (Fig. 2). Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß beide Schwingungen gleiche Intensität besitzen. Auch hier besteht innerhalb der einzelnen Zeitintervalle τ bzw. $\mathfrak{T} - \tau$ vollständige Kohärenz. Aber darüber hinaus sind die

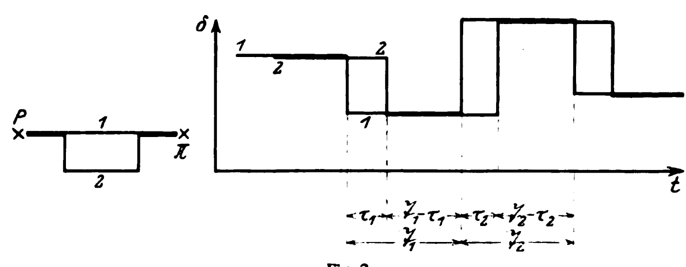


Fig. 2.
Verknüpfung der Phasenkonstanten $2\pi\delta$ in gleichgerichteten Komponenten zweier Schwingungen gleichen Ursprungs.

beiden Schwingungen auch inbezug auf alle sich wiederholenden Zeitintervalle $\mathfrak{T} - \tau$ zusammengenommen vollständig kohärent; denn für alle Zeitintervalle $\mathfrak{T} - \tau$ ist die Phasenverknüpfung die gleiche. Betrachten wir nun eine beliebig lange Zeit $x\tau + x(\mathfrak{T} - \tau)$, so besteht im Anteil $x(\mathfrak{T} - \tau)$ vollständige Kohärenz; zwar ebenso innerhalb jedes einzelnen Zeitintervalles τ für sich genommen, aber dem Gesamtanteil $x\tau$ ist Inkohärenz zuzuordnen. Je größer $\frac{\mathfrak{T} - \tau}{\mathfrak{T}}$ ist, um so mehr überwiegen die Kohärenzeigenschaften im Endeffekt. Die Größe $\frac{\mathfrak{T} - \tau}{\mathfrak{T}}$ mißt also ebenfalls den Kohärenzgrad. Nun kann man aber schreiben:

$$K_2 = \frac{\mathfrak{T} - \tau}{\mathfrak{T}} = 1 - \frac{\tau}{\mathfrak{T}} = 1 - \frac{\tau}{T} : \frac{\mathfrak{T}}{T}.$$

Auch für zwei Schwingungen, die demselben Erregungszentrum entstammen, besteht somit niemals in aller Strenge vollständige Kohärenz: selbst bei verschwindendem Einfluß der Dämpfung ist der Grad 1 der totalen Kohärenz stets vermindert um das Verhältnis aus der Zahl $\frac{\tau}{T}$ derjenigen Schwingungen, die in jener Zeit $\tau = \frac{\Gamma}{c}$ im Äther erfolgen, um

welche die eine Schwingung später im Aufpunkt ankommt als die andere, zu der Zahl $\frac{\mathfrak{T}}{T}$ jener Schwingungen, welche während der Verweilzeit im Äther erfolgen.

Zwei Schwingungen, die demselben Erregungszentrum entstammen, ergeben in bezug auf eine gegen $\mathfrak{T}$ lange Beobachtungsdauer den Kohärenzgrad Null, wenn $\tau = \mathfrak{T}$ ist; d. h. die maximale Kohärenzlänge monochromatischer Strahlung ist gleich dem in der Verweilzeit zurückgelegten Lichtweg:

$$\Gamma_0 = c\mathfrak{T}. \tag{10}$$

Wenn man die aus der Allgemeingültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition sich ergebende Notwendigkeit, auch für unpolarisiertes Licht die völlige Regellosigkeit in der Veränderung des Polarisationscharakters zu beschränken, zurückführt auf das Bestehen einer von Null verschiedenen, endlichen Verweilzeit, so ist es also möglich, sowohl kohärente wie inkohärente Verhältnisse darzustellen. Man erkennt gleichzeitig, daß die Begriffe kohärent und inkohärent nur graduelle Verschiedenheiten kennzeichnen.

Ist so, wie wir gesehen haben, das Bestehen einer von Null verschiedenen Verweilzeit zwar Vorbedingung für die Möglichkeit von Kohärenzeigenschaften des Lichtes, so wird darüber hinaus das Maß, bis zu welchem auch für monochromatisches Licht die wirkliche Kohärenzlänge jeweils der durch (10) gegebenen maximalen nahekommen kann, durch den Grad der Dämpfung der Schwingungen bestimmt. Verstehen wir unter der Abklingungszeit diejenige Zeit, innerhalb deren die Amplitude auf den e-ten Teil ihres Anfangswertes herabsinkt, so wird für eine durch (1) definierte monochromatische Strahlung diejenige Wegdifferenz, bis zu welcher Interferenzen beobachtbar sind, sicher durch den in der Verweilzeit zurückgelegten Lichtweg bestimmt sein, wenn die Abklingungszeit wesentlich größer als die Verweilzeit ist. Aber auch noch, falls die Abklingungszeit die Größenordnung der Verweilzeit hätte, wäre die Verweilzeit das Maßgebliche für ein vollständiges Aufhören der Interferenzen; denn mit Ablauf einer Verweilzeit tritt eine vollständige Veränderung sowohl von A wie auch, was wir als besonders wesentlich erkannt haben, von δ ein, während innerhalb der Abklingungszeit sich praktisch nur eine gesetzmäßige, kontinuierliche Veränderung von A vollzieht. Erst wenn die Dämpfung der Schwingung so stark wäre, daß die Amplitude noch vor Ablauf der Verweilzeit auf einen sehr kleinen Bruchteil ihres Anfangswertes herabgesunken wäre, ließe sich das voll-

ständige Aufhören von Interferenzen mit wachsendem Gangunterschied unter Voraussetzung einer nach (1) definierten monochromatischen Strahlung auf den Einfluß der Abklingungszeit zurückführen. Daß wir wirklich mit einer so starken Dämpfung zu rechnen hätten, dafür besitzen wir keinerlei Anhaltspunkte. Die elektromagnetische Theorie ergibt für die Abklingungszeit einer freien Schwingung einen Wert von gleicher Größenordnung, wie wir sie auch der Verweilzeit zuordnen. Dabei ist noch gar nicht entschieden, ob wir es bei den Strahlungsvorgängen wirklich mit freien Schwingungen im Äther, oder nicht vielmehr, wenigstens unter den häufigsten Versuchsbedingungen, mit erzwungenen Schwingungen zu tun haben. In diesem Falle würde die Abklingungszeit überhaupt keine Rolle für das Kohärenzproblem spielen.

Damit erscheint die prinzipielle Bedeutung des Begriffs „Verweilzeit" für das Kohärenzproblem genügend gekennzeichnet.

Wir haben nun vorerst noch etwas nachzuholen. Wir brachten die Beschränkung in der Veränderlichkeit des Polarisationszustands von vornherein in Beziehung zur Verweilzeit. Man könnte auch daran denken, dem Schwingungsvorgang im unpolarisierten Lichte die Bahnbewegung eines Elektrons in einer nicht entarteten Keplerbewegung gemäß bekannten Vorstellungen korrespondieren zu lassen, denen gemäß die große Achse der Umlaufellipse eine Drehbewegung mit einer konstanten mittleren Winkelgeschwindigkeit ausführt. Die nach einer beliebigen Richtung genommene Komponente eines solchen Schwingungsvorgangs läßt sich dann darstellen durch

$$\varphi = a \cos 2\pi\left(\frac{t}{\Theta} - \frac{r}{c\Theta} - \vartheta\right)\cos 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} - \delta\right), \tag{11}$$

worin T die Umlaufsdauer innerhalb einer Ellipse, Θ die Umlaufsdauer der ganzen Bewegung ist: a, ϑ und δ sind zufolge der ellipsenförmigen Bahnen noch Funktionen der Zeit. Wir nehmen aber vorerst vereinfachend an, a, ϑ und δ wären konstant. Für zwei Schwingungen gleicher Schwingungsdauer T ist dann gemäß (9):

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{A}^2 = a_1^2\cos^2 2\pi\left(\frac{t}{\Theta_1} - \frac{r_1}{c\Theta_1} - \vartheta_1\right) + a_2^2\cos^2 2\pi\left(\frac{t}{\Theta_2} - \frac{r_2}{c\Theta_2} - \vartheta_2\right)\\ + 2a_1a_2\cos 2\pi\left(\frac{t}{\Theta_1} - \frac{r_1}{c\Theta_1} - \vartheta_1\right)\cos 2\pi\left(\frac{t}{\Theta_2} - \frac{r_2}{c\Theta_2} - \vartheta_2\right)\\ \cos 2\pi\left(\frac{r_1 - r_2}{\lambda} + \delta_1 - \delta_2\right)\end{aligned}\right| \tag{12}$$

Für die beiden ersten Glieder läßt sich der Mittelwert über die Beob-

achtungsdauer sofort angeben: $\frac{a_1^2 + a_2^2}{2}$. Das dritte Glied läßt sich zunächst auf folgende Form bringen:

$$a_1 a_2 (\cos 2\pi\alpha + \cos 2\pi\beta) \cos 2\pi \left(\frac{r_1 - r_2}{\lambda} + \delta_1 - \delta_2 \right),$$

worin

$$\alpha = t\left(\frac{1}{\Theta_1} + \frac{1}{\Theta_2}\right) - \frac{1}{c}\left(\frac{r_1}{\Theta_1} + \frac{r_2}{\Theta_2}\right) - (\vartheta_1 + \vartheta_2)$$

$$\beta = t\left(\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{\Theta_2}\right) - \frac{1}{c}\left(\frac{r_1}{\Theta_1} - \frac{r_2}{\Theta_2}\right) - (\vartheta_1 - \vartheta_2)$$

ist. Da aber die Umlaufsdauer Θ eine sehr kleine Zeit ist, $\frac{1}{\Theta_1} + \frac{1}{\Theta_2}$ also numerisch sehr groß ist, wird der Mittelwert von $\cos 2\pi\alpha$ über die Zeit der Beobachtung Null, so daß sich der Mittelwert des dritten Gliedes in (12) reduziert auf

$$\overline{a_1 a_2 \cos 2\pi\beta \cos 2\pi \left(\frac{r_1 - r_2}{\lambda} + \delta_1 - \delta_2 \right)}^{t_1 \ldots t_2}. \tag{12a}$$

Entstammen nun beide Schwingungen demselben Erregungszentrum und demselben Erregungsvorgang, so ist $\Theta_1 = \Theta_2$; ferner, wenn die beiden Schwingungen zwar verschiedene Wege, aber unter sonst gleichen Bedingungen durchlaufen haben, $\vartheta_1 = \vartheta_2$ und $\delta_1 = \delta_2$; also wird auch β gänzlich unabhängig von t, und wir erhalten an Stelle von (12a):

$$a_1 a_2 \cos 2\pi \frac{r_1 - r_2}{c\Theta} \cos 2\pi \frac{r_1 - r_2}{\lambda}.$$

Die resultierende Helligkeit ist, wenn wir $r_1 - r_2 = \Gamma$ setzen:

$$H_{\Delta\lambda} = \Delta\lambda \left\{ \frac{a_1^2 + a_2^2}{2} + a_1 a_2 \cos 2\pi \frac{\Gamma}{c\Theta} \cos 2\pi \frac{\Gamma}{\lambda} \right\}.$$

Da nun weiter $\lambda \ll c\Theta$ ist, also $\cos 2\pi \frac{\Gamma}{\lambda}$ die Periodizität der Interferenzerscheinung in einer Beobachtungsebene $\zeta = \mathrm{const}$ darstellt, so wird dort

$$(\Delta H)_{\max} - (\Delta H)_{\min} = \left| 2 a_1 a_2 \cos 2\pi \frac{\Gamma}{c\Theta} \right|$$

und der Kohärenzgrad der beiden Schwingungen ergibt sich zu

$$K_2 = \frac{2 a_1 a_2}{a_1^2 + a_2^2} \left| \cos 2\pi \frac{\Gamma}{c\Theta} \right|. \tag{13}$$

Der Kohärenzgrad wäre also periodisch in bezug auf die Wegdifferenz Γ. Beim Dissonanzphänomen tritt auch Periodizität der Interferenzen in bezug auf Γ auf; den Einfluß der Dissonanz haben wir aber durch Fest-

setzung des Bereichs $\varDelta\lambda$ ausgeschlossen. Eine über das Dissonanzphänomen hinausgehende Periodizität der Interferenzen mit Γ ist bisher nicht beobachtet. Ganz deutlich folgt aber die Unmöglichkeit des Ansatzes (11), wenn wir die Größe Θ korrespondenzmäßig den Vorstellungen über die Elektronenbewegung in nicht entarteten Keplerbahnen berechnen. Es ergibt sich dann, daß die Wegdifferenz Γ, bei der zum ersten Male die Interferenzen verschwinden müßten, so klein ist, daß eine so rasche Periodizität des Interferenzphänomens sich unmöglich der Beobachtung hätte entziehen können [1]). Die Möglichkeit, den Schwingungsvorgang im unpolarisierten Lichte korrespondenzmäßig in Beziehung zu setzen zu der Art der Bahnbewegung des Elektrons, steht also mit den Erfahrungstatsachen über die Kohärenzeigenschaften des Lichtes im Widerspruch; und wenn wir im Ansatz (11) die Größen a, ϑ und δ als Funktionen der Zeit ansehen, wird dieser Schluß nur noch zwingender.

Da bei der durch (10) gegebenen Grenze Γ_0 die Interferenzen unter allen Umständen verschwinden, so sind über diese Grenze hinaus monochromatisches und beliebig nichtmonochromatisches Licht hinsichtlich ihrer Interferenzfähigkeit gänzlich ununterscheidbar. Bedeutet nun ν die Anzahl der superponierten Schwingungen, Γ die Wegdifferenz je zweier aufeinanderfolgender, so daß $\frac{\Gamma}{\lambda}$ die Ordnungszahl der Interferenzen ist, so hat

$$\frac{\lambda}{\varDelta\lambda} = \nu\frac{\Gamma}{\lambda}$$

---

[1]) Bedeutet $\varDelta\omega$ die Winkeländerung des Perihels während der Zeit T, so ist

$$\Theta = \frac{2\pi}{\varDelta\omega}T.$$

Nun ist (vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, S. 412 und 415, mit der dort gewählten Bezeichnungsweise):

$$\varDelta\omega = 2\pi\frac{1-\gamma}{\gamma} \quad \text{und} \quad 1-\gamma = \frac{2e^2E^2\pi^2}{k^2c^2h^2}.$$

Da γ sehr wenig von 1 verschieden ist, so folgt:

$$\varDelta\omega = \frac{4\pi^3e^2E^2}{k^2c^2h^2}$$

und damit

$$\Theta = k^2\frac{T}{2\pi^2}\left(\frac{ch}{eE}\right)^2.$$

Nach unserer Gleichung (13) wird der Kohärenzgrad Null, wenn $\Gamma = (2n+1)\frac{c\Theta}{4}$ ist. Die Interfenzen müßten also zum ersten Male verschwinden für

$$\Gamma = \frac{c\Theta}{4} = k^2\frac{T}{8\pi^2}\left(\frac{ch}{eE}\right)^2 = \left(\frac{k}{z}\right)^2 9{,}5\,.\,10^3\,\lambda,$$

wo z die Ordnungszahl des emittierenden Elements im periodischen System bedeutet.

die Bedeutung des Auflösungsvermögens der mit dem Interferenzphänomen verknüpften spektralen Zerlegung des Lichtes. Setzen wir darin für Γ den Grenzfall Γ_0 verschwindender Interferenzen, so ergibt sich als die oberste erreichbare Grenze für das Auflösungsvermögen von Spektralapparaten:

$$\left[\frac{\lambda}{\varDelta\lambda}\right]_{\max} < \nu\frac{\mathfrak{T}}{T}. \qquad (14)$$

Die Endlichkeit dieser Grenze steht in Übereinstimmung mit den Forderungen der Thermodynamik.

Schließlich können wir jetzt auch den Begriff der Monochromasie noch allgemeiner fassen als bisher gemäß (1); denn es hat offenbar keinen Zweck, den Bereich der monochromatischen Strahlung noch enger abzugrenzen, als schon der Forderung entspricht, daß Dissonanz innerhalb aller Wegdifferenzen 0 bis Γ_0 unmerklich bleibt. Hieraus ergibt sich als Bereich der unter allen Umständen streng monochromatisch anzusehenden Strahlung

$$0 < [\varDelta\lambda] \leqslant \frac{\lambda^2}{c\,\mathfrak{T}}, \qquad (15)$$

worin wir für $\frac{\lambda^2}{c\,\mathfrak{T}}$ auch $\lambda\frac{T}{\mathfrak{T}}$ schreiben können.

Von dem Polarisationszustand dieser natürlichen monochromatischen Strahlung haben wir uns jetzt folgendes Bild zu machen: Während der Zeit $\mathfrak{T}$ herrscht ein konstanter, im übrigen weiter nicht angebbarer Polarisationszustand, nach Ablauf dieser Zeit $\mathfrak{T}$ ein anderer usw. Der elementare Polarisationszustand wäre nur feststellbar, wenn es möglich wäre, die Beobachtungsdauer auf mindestens die Zeit $\mathfrak{T}$ zu verkürzen. Die nach einer beliebigen Richtung genommene Komponente des Schwingungsvorgangs für natürliches monochromatisches Licht haben wir uns, wenn wir den Schwingungsvorgang als erzwungenen auffassen oder innerhalb der Zeit $\mathfrak{T}$ von der Dämpfung absehen, wie in Fig. 3 dargestellt, vorzustellen: Nach

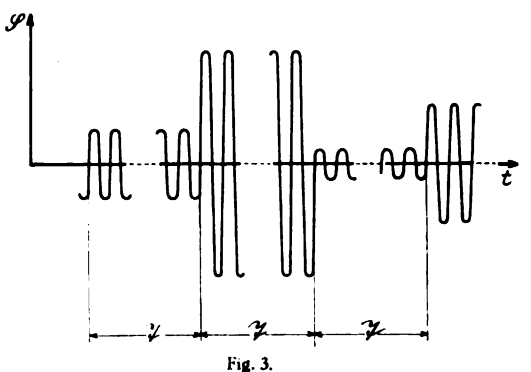


Fig. 3.
Komponente einer natürlichen monochromatischen Schwingung (ohne Berücksichtigung der Dämpfung).

Ablauf im Mittel gleicher Zeitintervalle $\mathfrak{T}$ ändern Amplitude und Phasengröße regellos ihren Wert. Ob diese Änderung gänzlich unstetig erfolgt oder nach Maßgabe eines sehr raschen Übergangs, ist belangslos, wenn nur die Zeit des Übergangs sehr klein gegen $\mathfrak{T}$ ist. Die Beantwortung der Frage, ob wir das schließliche Aufhören jeglicher Interferenzfähigkeit bei der Wegdifferenz $\Gamma_0 = c\mathfrak{T}$ letzten Endes nicht auch auffassen können als das Dissonanzphänomen desjenigen Spektrums, welches dem in Fig. 3 dargestellten Schwingungsvorgang zufolge einer Fourierentwicklung entsprechen würde, empfiehlt es sich vorerst noch zurückzustellen, weil sich diese Angelegenheit in einer späteren Mitteilung zwangläufig von selbst erledigen wird.

Zusammenfassung: Zur Darstellung des Kohärenzproblems bedurften wir im wesentlichen lediglich einer geeigneten Beschränkung der völligen Regellosigkeit des Polarisationszustands des vollkommen unpolarisierten Lichtes. Es war dies eine Forderung, welche sich daraus ergab, lediglich das Bestehen von Kohärenzeigenschaften in Einklang zu bringen mit der Allgemeingültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition, also schließlich eine schon auf dem Boden der klassischen Wellentheorie zu erhebende Forderung. Wenn es also eine Zeitlang so schien, als ob Schwierigkeiten bestünden, die Anschauungen über Kohärenz und Inkohärenz, wie sie auf dem Boden der klassischen Wellentheorie geformt wurden, in Einklang zu bringen mit den begrifflichen Vorstellungen der neuen Theorien, so konnten diese Schwierigkeiten nicht als eine prinzipielle Belastung gerade dieser Theorien angesehen werden, sondern sie hatten ihre Ursache in Unzulänglichkeiten, mit denen die Begriffe Kohärenz und Inkohärenz schon auf klassischem Boden behaftet waren, nämlich letztes Endes in den Mängeln des Postulats: Alle und nur die von ein und demselben Erregungszentrum ausgehenden Schwingungen sind kohärent. Es ist gerade der Vorzug der neuen Theorien, daß sich in ihnen der erkannten Notwendigkeit, den Polarisationszustand auch für vollkommen unpolarisiertes Licht in irgend einer Weise in bezug auf seine zeitliche Veränderlichkeit zu beschränken, die Verweilzeit als vorstellbarer Begriff zuordnen läßt.

Das Gesetz des Tiefempfangs in der Akustik und Elektroakustik.

Von **Walter Schottky** in Rostock.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 18. Februar 1926.)

Wenn man die Reziprozitätssätze der klassischen Schwingungslehre auf die Wechselwirkung zwischen einem zu untersuchenden Schallapparat A und einem Zustrahler B anwendet, gelingt es, bei passender Wahl von B, eine Beziehung herzustellen zwischen den Aufnahme- und Sendeeigenschaften von A allein, für die Richtung der auftreffenden Welle. Diese Beziehung, in ihren verschiedenen Formulierungen, zeigt das ständige Anwachsen des Aufnahmewirkungsgrades gegenüber dem Sendewirkungsgrad nach tieferen Frequenzen hin (Tiefempfangsgesetz). Auf rein akustische Probleme angewandt liefert dies Gesetz unter anderem die — bisher anscheinend noch nicht vorhandene — mathematische Theorie des Empfangstrichters (Hörrohrs); für (umkehrbare) elektroakustische Apparate ergibt sich ein fundamentaler Unterschied zwischen ihrer Mikrophon- und Lautsprecherwirkung. Zusammenstellung der Ergebnisse am Schluß. S. 733.

1. Bei verschiedenen Problemen der modernen Technik spielt die Frage des Sende- und Empfangswirkungsgrades akustischer oder elektrischer Gebilde eine dominierende Rolle. Ein Beispiel, das sich augenblicklich des allgemeinen Interesses erfreut, ist die Aufnahme und Reproduktion eines Klangbildes durch elektroakustische Schallempfänger (Mikrophone) und Schallsender (Lautsprecher). Hier handelt es sich darum, nicht nur einen einzelnen Ton, sondern eine vier bis acht Oktaven umfassende Tonskala möglichst gut und gleichmäßig zu übertragen; die Güte dieser Übertragung ist im wesentlichen bedingt durch den Wirkungsgrad des Aufnahmemikrophons und des Lautsprechers. Hierbei sind an die Absolutgröße des Wirkungsgrades bestimmte Anforderungen zu stellen, um eine genügend lautstarke Wiedergabe zu erhalten; noch wichtiger aber ist die Frequenzabhängigkeit des Wirkungsgrades, welche bewirkt, daß das aufgenommene Klangbild entweder naturgetreu oder mit mehr oder weniger hallendem, dumpfem oder gepreßtem Charakter wiedergegeben wird.

Besonders von amerikanischen Forschern ist der theoretischen und experimentellen Untersuchung dieser Fragen neuerdings große Aufmerksamkeit geschenkt und beträchtliche Arbeit gewidmet worden[1]). Ihre

[1]) Von deutschen Arbeiten sind außer den klassischen Forschungen von H. v. Helmholtz neuere Veröffentlichungen von W. Hahnemann und H. Hecht, sowie H. Lichte in den Jahrgängen 1916 bis 1920 der Phys. ZS. hervorzuheben, ferner stehen u. a. die Arbeiten von H. Riegger, Wiss. Veröff. Siem. Konz. **3**,

Untersuchungen beziehen sich teils auf die akustischen Bedingungen des Schallempfanges, teils auf die der Schallsendung, und in beiden Fällen ist es der Einfluß eines angesetzten Trichters („Hörrohr“ oder „Sprachrohr“), der besonders häufig die Fragestellung bedingt.

Man sollte nun meinen, daß diese beiden Fragen wenigstens theoretisch keine getrennte Behandlung erforderten, da sie durch das 1859 von Helmholtz aufgestellte Reziprozitätstheorem miteinander verknüpft sind. Dieses lautet [1]):

„Wenn in einem mit Luft gefüllten Raum, der teils von endlich ausgedehnten festen Körpern begrenzt, teils unbegrenzt ist, im Punkte *a* Schallwellen erregt werden, so ist das Geschwindigkeitspotential derselben in einem zweiten Punkt *b* ebenso groß, als es in *a* sein würde, wenn nicht in *a*, sondern in *b* Wellen von derselben Intensität erregt würden.“

In der Tat ist auch auf Grund dieses Theorems, das von Rayleigh noch verallgemeinert worden ist, gelegentlich die Wirkungsweise eines Lautsprechertrichters indirekt dadurch untersucht worden, daß man eine periodische Tonquelle vor den Trichter brachte und die von ihr hervorgerufenen Druckamplituden über einer am Grunde des Trichters angebrachten Membran durch Messung feststellte [2]). Warum aber, wenn diese Reziprozität besteht, geht bisher die Theorie der Aufnahme und Sendung — und nicht nur auf akustischem, sondern auch auf elektrodynamischem Gebiet — getrennte Wege? Kann man nicht einfach, wenn man den Sendewirkungsgrad eines Strahlers (für eine bestimmte Richtung) ermittelt hat, den Aufnahmewirkungsgrad (für eine aus derselben Richtung kommende Welle) dem Sendewirkungsgrad gleich setzen? Ohne Zweifel würde das eine wesentliche Reduktion der bisher auf diese Probleme verwendeten Gedankenarbeit bedeuten, da in den meisten Fällen der Sendewirkungsgrad leichter zu berechnen ist; umgekehrt könnte man in Fällen, wo die Absorptionswirkung leichter zu bestimmen ist (z. B. bei

---

[2], 67—100, 1925 und W. Schottky, Elektr. Nachr.-Techn. **2**, 157—175, 1925 zu dem Thema in Beziehung. Von englischen Arbeiten ist grundlegend die Theory of Sound von Sir Walter Rayleigh, London 1877. In Amerika sind Untersuchungen von Webster, Proc. Nat. Ac. of Sc. **5**, 163 und 275, 1919, G. W. Stewart, Phys. Rev. **16**, 313, 1920, C. R. Henna und J. Slepian, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **43**, 250—256, 1924, W. N. Martin und H. Fletcher, ebenda, S. 230, 1924, N. Goldsmith und J. P. Minton, Proc. Inst. Rad. Eng., 423—478, 1924, und V. A. Hoersch, Phys. Rev. **25**, 225—231, 1924, einige von denen, die in diesem Zusammenhang zu nennen sind.

[1]) Crelles Journ. **57**, 29, 1859; Ostwalds Klassiker Nr. 80, S. 35.

[2]) Versuch von Miller, berichtet von J. Slepian, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **43**, 1196, 1924.



einer ebenen Membran ohne Trichter), den Sendewirkungsgrad sofort angeben. Eine Bemerkung von Rayleigh, die sich gerade auf das Sprachrohrproblem bezieht[1]), scheint dazu aufzufordern:

„Als Beispiel für die Anwendbarkeit dieses (des Helmholtzschen) Theorems können wir den Fall eines Hör- oder Sprachrohres nehmen, das aus einer konischen Röhre besteht. Man sieht, daß die Wirksamkeit (efficiency) desselben die gleiche ist, ob nun ein in einem äußeren Punkte hervorgebrachter Schall an der Spitze des Kegels oder eine an der Spitze liegende Quelle von gleicher Stärke in dem äußeren Punkt beobachtet wird.“

So richtig diese Bemerkung ist und so naheliegend nun der Schluß auf gleiche Sende- und Empfangswirksamkeit einer am Grunde des Trichters angebrachten Membran (mit irgend einem elektromechanischen Mechanismus) wäre, so ist dieser Schluß doch bisher nicht gezogen worden, und mit Recht. Denn, wie ich im folgenden aus dem Reziprozitätstheorem ableiten möchte, es besteht zwar eine enge Beziehung zwischen dem Sende- und Empfangswirkungsgrad (für eine bestimmte Richtung), aber diese beiden Wirkungsgrade sind für denselben Apparat nicht gleich, sondern unterscheiden sich (unter den praktisch überwiegend in Frage kommenden Voraussetzungen) durch ihre Frequenzabhängigkeit, und zwar bevorzugt der Aufnahmewirkungsgrad die tiefen Frequenzen in einem Verhältnis proportional dem Quadrat der Schallwellenlänge. (Gesetz des „Tiefempfangs“ in energetischer Formulierung, § 8).

Dieses Gesetz gilt nicht nur für akustische Vorgänge, sondern für alle periodischen Strahlungsvorgänge, bei denen die Voraussetzungen des Reziprozitätstheorems ebenso wie in der Akustik erfüllt sind, also auch für elektrische Strahler, für Sende- und Empfangsantennen[2]). Und in der Tat begegnen wir hier einem Gesetz, dem Gesetz von Rüdenberg[3]), das als Spezialfall des Tiefempfangsgesetzes formuliert werden kann. Ebenso erweist sich, daß das bekannte Gesetz[4]) $\overline{E} = \lambda^2 \mathfrak{K}_\nu$, das

---

[1]) Theorie des Schalles (Deutsch von Fr. Neesen), Braunschweig 1879, Bd. II, § 294.

[2]) Die Bedingungen des Reziprozitätstheorems sind nicht mehr erfüllt, wenn magnetooptische Drehungen eine Rolle spielen. Vgl. E. V. Appleton, Electrician **94**, 398, 1925. Eine neue Untersuchung der Reziprozitätsfragen in der Elektrodynamik gibt A. Sommerfeld, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **26**, 93—100, 1925, Nr. 4. Dort auch weitere Literatur hierüber.

[3]) R. Rüdenberg, Der Empfang elektrischer Wellen in der drahtlosen Telegraphie, Ann. d. Phys. **25**, 465, 1908.

[4]) M. Planck, Ann. d. Phys. **1**, 99, 1900.

die statistische Energie eines klassischen Planckschen Resonators mit der spezifischen Strahlungsdichte der auffallenden Strahlung seiner Eigenfrequenz verknüpft, in engem Zusammenhange mit dem Gesetz des Tiefempfanges steht und einer entsprechenden Verallgemeinerung fähig ist.

In der vorliegenden Arbeit habe ich den Versuch gemacht, dieses Gesetz des Tiefempfanges für das akustische und elektroakustische Gebiet so zu begründen und in verschiedenen Anwendungen zu entwickeln, daß in großen Zügen eine Übersicht darüber möglich ist, was dieses Gesetz für die Behandlung wissenschaftlicher oder technischer Strahlungsprobleme der Akustik und Elektroakustik leistet. Von den drei Abschnitten der Arbeit ist der I. dem Beweis und den verschiedenen Formulierungen des Gesetzes gewidmet, wobei im Gegensatz zu einer anfänglichen energetisch-formalen Darstellungsweise Gewicht darauf gelegt wurde, auf möglichst direktem Wege und mit einem Mindestmaß von Voraussetzungen zu den für die Anwendung brauchbarsten Formen des Gesetzes zu gelangen. Im II. Abschnitt werden rein akustische Anwendungen gegeben, die entsprechend dem Charakter des Gesetzes natürlich nur eine zweckmäßig formulierte Art der Anwendung des Reziprozitätstheorems darstellen, jedoch eben wegen dieser Art der Formulierung zu anscheinend bisher nicht bekannten allgemeinen Resultaten führen, welche die vollständige Berechnung der Empfangsvorgänge aus Sendevorgängen gestatten. Im III. Abschnitt wird das Gesetz dazu benutzt, um den Sende- und Empfangswirkungsgrad elektrisch-akustischer Apparate miteinander zu vergleichen: hier finden sich wohl die technisch zurzeit interessantesten Folgerungen. Elektrische Strahlungsprobleme habe ich an anderer Stelle[1]) mit Hilfe des Tiefempfangsgesetzes behandelt und gezeigt, daß dieses Gesetz unter gewissen Voraussetzungen das Problem der Empfangsantenne in unmittelbarster Weise auf das der Sendeantenne zurückführt. Daß die bereits erwähnte Plancksche Beziehung zwischen kinetischer Energie und der Strahlungsintensität einer natürlichen isotropen Strahlung ebenfalls als allgemeiner Ausdruck des Tiefempfangsgesetzes zu deuten und als von speziellen Annahmen über die Art und Größe des Strahlers unabhängig nachzuweisen ist, wird endlich in einer gleichzeitig in den Ann. d. Phys. erscheinenden Arbeit dargelegt. Dort gebe ich auch Hinweise auf das quantentheoretische Analogon des Gesetzes.

---

[1]) Das Gesetz des Tiefempfangs in der drahtlosen Technik, ersch. in der ZS. f. drahtl. Telegr. **26**, 1925. Eine zusammenfassende Darstellung der prinzipiellen Überlegungen für die verschiedenen Gebiete erscheint auch in den Berl. Berichten, Mai 1926.



Eine genauere Übersicht über die in der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Resultate findet sich am Schluß.

I. Der Beweis[1]).

2. Wir stützen uns auf die allgemeinere Fassung des Reziprozitätstheorems für periodische Vorgänge, die von **Rayleigh** angegeben wird[2]), und die nicht nur die Vorgänge im Medium erfaßt, sondern auch beliebige Vorgänge mechanischer oder elektrischer Natur in den Sende- und Empfangsapparaten. In dieser Form bezieht sich das Theorem auf beliebige Systeme mit endlich oder unendlich vielen Koordinaten oder „Freiheitsgraden" mechanischer oder elektrischer Art, sofern die angreifenden „Kräfte" rein periodisch sind und sofern die Amplituden aller Koordinaten zu den Amplituden dieser (generalisierten) Kräfte in linearen Beziehungen stehen. Es gilt dann der Satz:

„Wenn das System nur durch periodische Veränderungen einer Koordinate y angeregt wird (Emissionsamplitude Y_e der Koordinate y), während eine andere Koordinate x des Systems festgehalten wird, so greife unter der Wirkung der Bewegung von y im stationären Zustand an x eine Kraft f mit der Amplitude F_a (Aufnahmeamplitude der Kraft f) an. In einem anderen Falle sende die Koordinate x mit der Amplitude X_e, und an der festgehaltenen Koordinate y greife dabei die Kraft g der Amplitude G_a an. Dann gilt:

$$F_a/Y_e = G_a/X_e. \tag{1}$$

Dieselbe Beziehung gilt zwischen den Empfangskräften und den Sendegeschwindigkeitsamplituden V_e und U_e:

$$F_a/V_e = G_a/U_e. \tag{2}$$

Wir betrachten nun ein System, das aus dem zu untersuchenden Schallapparat A (als Sender oder Empfänger) und seiner Umgebung besteht. Der Schallapparat kann beliebig sein; speziell können wir an einen mit Trichter versehenen Lautsprecher denken. In dem betrachteten Raum können sich noch beliebige starre oder nachgiebige Körper (Wände mit oder ohne Absorptionsvermögen) befinden; auch Inhomogenität des Mediums, Grenzflächen zwischen verschiedenen Medien, und Absorption

[1]) Die Ausführungen dieses Abschnittes sind zum Teil identisch mit Betrachtungen, die von mir in einem Aktenvermerk „Wie muß ein Klangbild aufgenommen werden, um bei Wiedergabe durch einen Lautsprecher natürlich zu wirken" für das Zentrallaboratorium der Siemens & Halske A.-G., datiert vom 8. Juli 1923, niedergelegt worden sind.

[2]) Theorie des Schalles, Bd. I, § 109. Es ist hier die zweite Fassung des Theorems gewählt.

und Streuung im Medium sind zugelassen, sofern nur dadurch die Proportionalität zwischen Kräften und Bewegungen nicht gestört wird[1]. Verlangt wird jedoch, daß die Bewegungen im Apparat A sich bei der Sendung durch eine einzige Koordinate (unsere Koordinate x) ausdrücken lassen; es darf die Sendung nicht dadurch zustande kommen, daß verschiedene voneinander unabhängige Bewegungen in dem Apparat A angeregt werden. Ebenso muß bei Empfang die Kraft f (mit der Amplitude F) eindeutig bestimmt sein, offenbar wird sie, wenn die Bewegung durch die Koordinate x eindeutig bestimmt ist, im allgemeinen Fall durch Division der Arbeitsleistung $\mathfrak{d} A$ am Apparat bei Änderung von x, dividiert durch dx, zu bestimmen sein. In dem einfachsten Fall einer starren ebenen Membran, die normal zu ihrer Oberfläche verschiebbar ist, wird man unter x die Verschiebung der Membran aus der Ruhelage, unter f die in Richtung der Verschiebung wirkende Gesamtkraft auf die Membran verstehen; bei Kugelstrahlern, die nur ihren Radius verändern können, bedeutet x die Abweichung des Radius von seinem Normalwert, f die gesamte normal zur Kugeloberfläche angreifende Kraft. Aber auch auf Systeme, deren Membranen beliebiger Oberschwingungen fähig sind, kann man das Theorem anwenden, falls es gelingt, die Ursache einer Emission und die Folge einer Absorption als Wirkungen auf eine einzige Koordinate zu beschreiben; das ist z. B. möglich, wenn ein solches System bei Sendung durch einen Stromkreis mit praktisch linearem Leiter ohne verteilte Kapazität angeregt wird, während beim Empfang das Fließen eines Stromes durch eine gegenelektromotorische Kraft verhindert wird. In diesem Falle ist unter x die Verschiebung der Elektrizität durch den Leiterquerschnitt eines Stromkreises, unter f die elektromotorische Kraft in dem Stromkreis zu verstehen.

3. Es werde nun in das System, das bisher nur aus dem Schallapparat A und seiner allerdings sehr allgemein wählbaren akustischen Umgebung besteht, ein zweiter Strahler B eingeführt, dessen Lage relativ zu A vorläufig ganz beliebig angenommen werde. Dieser Strahler B sei ein unendlich kleiner Kugelstrahler, der auf eine gewisse nicht unendlich kleine Entfernung von einem homogenen isotropen Schallmedium umgeben sei; seine Geschwindigkeitsamplitude bei Sendung werde mit V_e bezeichnet, während die bei Empfang auf ihn wirkende Kraft die Amplitude G_a habe. Es ist dann Gleichung (2) auf die Wechselwirkung der beiden Strahler A und B anwendbar.

---

[1]) Rayleigh, a. a. O., § 111.

Dieser unendlich kleine Kugelstrahler spielt nun bei den folgenden Überlegungen ein bischen eine ähnliche Rolle, wie die elektrische Punktladung in der Greenschen Theorie; er dient dazu, vermittelst der Beziehung (2) Eigenschaften nachzuweisen, die dem Apparat A, für sich, bei Sendung und Empfang zukommen. Wir drücken zu dem Zwecke die dem Strahler B eigentümlichen Größen V und G durch Größen aus, die für den Apparat A bei Sendung und Empfang eine Rolle spielen.

Ist R_0 der (unendlich kleine) Radius des Kugelstrahlers, so ist seine Empfangskraftamplitude G_a bei Sendung von A aus offenbar gegeben durch:

$$G_a = 4\pi R_0^2 \Pi,$$

wobei Π die Druckamplitude bedeutet, die bei Sendung (von A aus) an dem Punkt B auftritt. Und zwar handelt es sich dabei um die Druckamplitude bei Abwesenheit von B, da der Druck in der Umgebung von B durch den unendlich kleinen, beim Empfang unbeweglich angenommenen Kugelstrahler B nicht geändert wird.

Π ist eine Größe, die mit den Emissionseigenschaften des Strahlers A zusammenhängt, und die wir später, unter spezielleren Voraussetzungen, noch näher in Beziehung zu diesen Emissionseigenschaften setzen werden. Es handelt sich nun darum, zwischen V_e und der Absorption von A einen Zusammenhang herzustellen. Ist, wie wir annahmen, das Schallmedium auf eine, wenn auch in gewissen Fällen kleine, Strecke homogen und nicht absorbierend, so ist das auf folgende Weise möglich: es wird die Kugelwelle betrachtet, die von B bei der Geschwindigkeitsamplitude V_e ausgestrahlt werden würde, wenn B sich allein in dem homogenen Schallmedium befände. Ist a die Schallgeschwindigkeit, ϱ die Dichte in dem homogenen Medium, λ die Wellenlänge, so ist die von dem Kugelstrahler im ganzen ausgestrahlte Leistung

$$L = 4\pi R_0^2 a \varrho \frac{(2\pi R_0)^2}{\lambda^2} \cdot \frac{V_e^2}{2} \text{ [1]}.$$

Diese Leistung geht im Zeitmittel durch jede mit der Kugel R_0 konzentrische Kugel in der Zeiteinheit hindurch. Aus Symmetriegründen verteilt sich diese Leistung gleichmäßig nach allen Seiten; bezeichnen wir mit K_a die Schallintensität, die an irgend einer noch innerhalb des homogenen Mediums liegenden Stelle, nahe oder fern von B, durch die

[1]) Vgl. z. B. Hahnemann und Hecht, Phys. ZS. **17**, 605, 1916. Es ist, den Annahmen gemäß, 1 gegen $\lambda/2\pi R_0$ vernachlässigt.

Einheit des räumlichen Winkels hindurchgeht, so ist offenbar K_a überall gleich und gleich dem 4π-ten Teil von L:

$$K_a = R_0^2 a \varrho \frac{(2\pi R_0)^2}{\lambda^2} \frac{V_e^2}{2}.$$

Lösen wir diese Gleichung nach V_e auf und setzen sie, nebst der Gleichung für G_a, in (2) ein, so fällt der Radius R_0 des Kugelstrahlers heraus, und es ergibt sich:

$$\frac{F_a}{\sqrt{K_a}} = 2\lambda \frac{\Pi\sqrt{2/a\varrho}}{U_e}. \tag{3}$$

In dieser Gleichung steht auf der linken Seite ein für die Empfangseigenschaften des Apparates A gegenüber der Kugelwelle K_a maßgebendes Größenverhältnis, während das Verhältnis Π/U_e die Sendeeigenschaften von A für den Punkt B charakterisiert. Gleichung (3) sagt aus, daß das für den Empfang maßgebende Verhältnis bei Änderung der Frequenz nicht proportional dem Sendeverhältnis Π/U_e variiert, sondern einen Frequenzgang zeigt, derart, daß mit zunehmender Wellenlänge (abnehmender Frequenz) das Empfangsverhältnis relativ zum Sendeverhältnis immer günstigere Werte annimmt. Wir haben hier also bereits eine erste Formulierung des Tiefempfangsgesetzes vor uns.

4. Es handelt sich nun darum, die Voraussetzungen der Beziehung (3) so zu erweitern und klarzustellen, daß die allgemeine Bedeutung dieser Beziehung für eine wichtige, und zwar die überwiegend wichtige Gruppe von Fällen, die bei Sendung und Empfang eines Schallapparates in Frage kommen, daraus hervorgeht. Machen wir zunächst die Annahme, daß wir es durchweg mit einem homogenen, nicht absorbierenden Schallmedium zu tun haben, in das nur beliebige, starre oder (oszillatorisch) bewegliche feste Körper eingebettet seien. Dann ist der Fall denkbar, daß sich der Schallvorgang in der Umgebung von A, bei Empfang, darstellen läßt durch das Auftreffen einer „Quasikugelwelle“ mit der Winkelintensität K_a, ohne daß in Wirklichkeit die Schallsendung durch einen Kugelstrahler und speziell einen unendlich kleinen Kugelstrahler bewirkt worden ist. Einen solchen Fall haben wir z. B. dann, wenn der Apparat A einem Strahler erster Ordnung in solcher Entfernung frei gegenübersteht, daß die Ausdehnung von A nur in Gebiete hineinreicht, in denen die Winkelintensität der auffallenden Welle praktisch konstant angenommen werden kann; der Schallvorgang in der Nähe von A und die Kraftamplitude F_a wird dann genau dieselbe sein, als wenn die gleiche Winkelintensität K_a von einer wirklichen Kugelwelle

herrührte. Weitere derartige Fälle werden wir noch kennenlernen. In allen solchen Fällen wird man offenbar Gleichung (3) auf ein gegenüber dem wirklichen System idealisiertes System anwenden können, in dem nur der Schallapparat A und diejenigen sonstigen Körper und Wände vorhanden sind, die aus der auftreffenden Quasikugelwelle, durch Reflexion oder Mitschwingen, Intensität zu dem schallempfindlichen Teil des Schallapparates A gelangen lassen, während die ferneren Körper und die, die ursprünglich zur Formung und Intensitätsverteilung der Quasikugelwelle beigetragen haben, weggedacht werden. Denn die linke Seite $F_a/\sqrt{K_a}$ ist ja die gleiche wie in diesem durch Fortlassung der ferneren Körper idealisierten System; also muß dieses Verhältnis aus dem Verhältnis Π/U_e berechnet werden können, das sich ebenfalls für das idealisierte System ergeben würde, wobei Π offenbar für das scheinbare Zentrum B der Quasikugelwelle zu berechnen ist. Bezeichnen wir die Körper, die die Schallverteilung der Quasikugelwelle zu dem schallempfindlichen Teil von A hin beeinflussen, als „wirksame Umgebung von A“, so haben wir offenbar folgenden Satz:

„Die Tiefempfangsbeziehung (3) gilt auch für den Empfang einer Quasikugelwelle, falls die Druckamplitude Π bei Emission für das scheinbare Zentrum der Quasikugelwelle unter der Annahme berechnet wird, daß außer der wirksamen Umgebung von A keine festen Körper im Raum vorhanden seien.“

Soll die Beziehung (3) nicht dazu benutzt werden, um aus bekannten (bzw. berechenbaren) Emissionseigenschaften des Apparates A auf seine Absorptionseigenschaften zu schließen, sondern, um seine Emission aus gemessenen Absorptionseigenschaften zu berechnen, so gewinnt man in dem besprochenen Falle des Empfangs einer Quasikugelwelle aus (3) offenbar die Druckamplitude Π, die der Apparat bei Emission in dem idealisierten System (unter Fortlassung aller nicht zur „wirksamen Umgebung“ von A gehörigen Körper) an dem scheinbaren Ausgangszentrum B der Quasikugelwelle erzeugen würde. Das ist jedoch das, was im allgemeinen nur verlangt wird; die Druckamplitude an irgend einem Ort des wirklichen Systems, in größerer Entfernung von A, wird man aus dem Emissionsvorgang im idealisierten System durch besondere Untersuchung der sekundären Abänderungen zu ermitteln suchen, die die idealisierte Sendewelle durch die nicht zur wirksamen Umgebung von A gehörigen Körper erfährt.

5. Ein weiteres Beispiel möge — da auf die richtige Umschreibung der Voraussetzungen von (3) alles ankommt — die Erfüllung oder

Nichterfüllung dieser Voraussetzungen illustrieren. Es ist den Untersuchungen von Rayleigh[1]) entnommen. Eine Schallquelle B befindet sich irgendwo im Innern eines (unendlich) langen Rohres (Fig. 1). Hierbei zeigt der Schallvorgang in größerer Entfernung ein ganz verschiedenes Verhalten, je nachdem die Periode des von B ausgehenden Schalles größer oder kleiner als die Grundperiode der Transversalschwingungen des Rohres ist. Bei tiefen Schallperioden hat man in größerer Entfernung eine einfache ebene Welle, bei höheren Perioden jedoch ein Interferenzbild, das die spezifischen Eigenschaften der Schallquelle beliebig weit fortpflanzt. Wieweit kann man für einen Schallapparat A, der irgendwo an einer anderen Stelle innerhalb der Röhre aufgestellt ist, vom Auftreffen einer Quasikugelwelle sprechen?

Man kann das in beiden Fällen, wenn B einen durch reflektierte Wellen in seiner Bewegung unbeeinflußbaren Kugelstrahler darstellt. Als primäre Welle kann man einfach die Welle ansehen, die ausgesandt

B A

Fig. 1.

B A

Fig. 2.

werden würde, wenn Q im freien Raum aufgestellt wäre. Da nun in Wirklichkeit die von B nach allen Richtungen, z. B. auch senkrecht auf die Rohrwände entsandten primären Schallwellen den Schallvorgang in größerer Entfernung, wo wir uns den Empfangsapparat A aufgestellt denken, beeinflussen, muß in diesem Falle das ganze Rohr zu der den Schallvorgang sekundär beeinflussenden Umgebung von P mit gerechnet werden. Wenn man das aber tut, so ist in der Tat die Forderung erfüllt, daß auf den Apparat A, als Ganzes, eine Kugelwelle auftrifft.

Das gilt aber nicht mehr, wenn B für sich eine von einem einfachen Kugelstrahler abweichende Beschaffenheit hat, wenn es z. B. ein Strahler erster Ordnung ist. Da die „wirksame Umgebung" von A nach dem Obigen die Quelle B auf allen Seiten umfaßt, kommt für den in A wahrnehmbaren Schallvorgang in der Tat die Intensitätsverschiedenheit der primären Schallquelle in verschiedenen Richtungen in Frage, das Schallbild läßt sich auf keine Weise als von einer Kugelwelle herstammend denken. Das gilt natürlich auch für den Spezialfall, wo B einen an die Zylinderwände anschließenden beweglichen Kolben darstellt, der ohne die Rohrwände ja auch ein Strahler höherer Ordnung ist.

[1]) Bd. II, § 301.

Nun denken wir uns jedoch aus dem Rayleighschen Rohr zwischen A und B ein gegen den Durchmesser und die Wellenlänge großes Stück herausgeschnitten (Fig. 2). Dann wird der von dem B-Stück auf die Front des A-Stückes auftreffende Wellenvorgang innerhalb und in der Umgebung des Frontalquerschnittes des A-Stückes auf alle Fälle als Teil einer Kugelwelle von zeitlich konstanter Intensität aufzufassen sein, da, nach einem von Helmholtz öfter hervorgehobenen Tatbestand, eine Welle, die sich auf ein genügend langes Stück hin frei ausgebreitet hat, längs gewisser Querschnitte, die von der Länge der freien Ausbreitungsstrecke abhängen, auf alle Fälle diese Eigenschaft besitzt. Man wird also jetzt für den Strahler B nicht mehr bestimmte Eigenschaften anzunehmen haben, wird aber auch nicht mehr nur den von B ausgehenden Schallvorgang als primäre Welle ansehen, sondern den gesamten aus dem B-Stück in Richtung A auftreffenden Schallvorgang. Zu der „Umgebung von A“ ist dann jedoch nur das A-Stück zu rechnen; dieses wird aus der Quasikugelwelle des B-Stückes durch Reflexion usw. ein Gesamtschallbild in der Umgebung von A schaffen, das auf alle Fälle als primär durch eine Kugelwelle veranlaßt angesehen werden kann.

6. Es bleibt noch die Anwendbarkeit der Beziehung (3) auf Fälle zu diskutieren, in denen das den Schall fortpflanzende Medium nicht homogen ist. Auch in diesen Fällen wird offenbar alles davon abhängen, ob man den auf A auftreffenden Schallvorgang in allen seinen für die Bestimmung von F_a wesentlichen Merkmalen abgeleitet denken kann aus einer primären auf die Umgebung von A zu laufenden Quasikugelwelle, die sich auf eine gewisse Strecke (nämlich außerhalb der wirksamen Umgebung von A) in einem homogenen Medium fortzupflanzen scheint und dort eine Winkelintensität K_a definiert. Sei beispielsweise ein System gegeben, in dem sich der Apparat A innerhalb eines Schallmediums M befinde, während sich die Quelle der auftreffenden Welle in einem Medium M' befinde, das von M durch eine scharfe ebene Trennungsfläche geschieden sei (Fig. 3; A möge sich z. B. unter Wasser, die Schallquelle in Luft befinden).

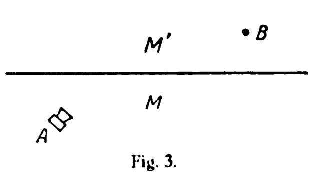


Fig. 3.

Dann bestehen zwei verschiedene Möglichkeiten zur Anwendung der Beziehung (3). Die eine Möglichkeit ist dann gegeben, wenn sich nachweisen läßt, daß von dem aus dem Medium M' auftreffenden Schallvorgang nur ein solcher Winkelausschnitt für die in A auftreffenden Wellen maßgebend ist, daß innerhalb dieses Winkelraumes der in M'

sich fortpflanzende Schallvorgang vollständig einer Kugelwelle mit dem (scheinbaren) Zentrum B und der Intensität K_a' äquivalent gesetzt werden kann. Diese Intensität ist dann in Gleichung (3) einzusetzen, und ebenso ist die Druckamplitude, die wir hier mit Π' bezeichnen, auf denjenigen Emissionsvorgang zu beziehen, der, bei Sendung von A aus, jenseits der Trennungsfläche sich ausbilden würde, falls dort alle festen Körper, die etwa die Entstehung der Welle K_a' bewirkt oder beeinflußt haben, entfernt würden. Die Trennungsfläche gehört in diesem Falle offenbar noch mit zur wirksamen Umgebung von A.

Eine andere Möglichkeit zur Anwendung von (3) ist dann gegeben, wenn, unabhängig von den Vorgängen im Medium M' und ihres Beitrages zu dem Schallvorgang bei A, der auf A auftreffende Schallvorgang durch eine Quasikugelwelle K_a dargestellt werden kann, die sich in dem Medium M fortzupflanzen scheint, und die in allen für den Wert von F_a maßgebenden Merkmalen dieselben Eigenschaften zeigt, wie eine in dem unendlich ausgedehnten Medium M sich fortpflanzende, auf A auftreffende Kugelwelle. In diesem Falle wird man Gleichung (3) auf K_a zu beziehen haben und zu einer Druckamplitude Π in Beziehung zu setzen haben, die in dem unendlich ausgedehnt angenommenen Medium M bei Emission von A aus an derjenigen Stelle auftreten würde, von der für A die Quasikugelwelle herzukommen scheint.

Von diesem Beispiel aus wird die Anwendbarkeit von (3) in Fällen, wo mehrere Medien aneinandergrenzen oder eine stetige Veränderung der Eigenschaften eines Mediums stattfindet, ohne prinzipiell neue Gesichtspunkte zu beurteilen sein. Und nicht wesentlich anders ist es, wenn zu den Inhomogenitäten des Mediums noch streuende oder absorbierende Wirkungen hinzukommen. Besonders einfach liegt hier der Fall, wenn diese Effekte innerhalb des Bereichs, der, gegenüber der den Vorgang bei A anscheinend hervorrufenden Quasikugelwelle, als wirksame Umgebung von A erscheint, die Absorption und Streuung keine merkliche Rolle spielt. Es kann dann (3) auf ein idealisiertes System angewendet werden, das überhaupt keine Streuung und Absorption besitzt; unter Π ist dann natürlich ebenfalls die Druckamplitude zu verstehen, die bei Emission von A in dem scheinbaren Ausgangspunkt der Quasikugelwelle herrschen würde, falls das Medium überhaupt keine streuenden und absorbierenden Wirkungen besäße.

7. Nachdem die allgemeinsten Voraussetzungen der Beziehung (3) in, wie wir hoffen, genügend deutlicher Weise bezeichnet worden sind, können wir zu einer Spezialisierung von (3) fortschreiten, die diese

Beziehung übersichtlicher und für den Gebrauch handlicher macht. Wir wollen uns jetzt auf die Betrachtung solcher Fälle beschränken, in denen die von A emittierte Welle in dem (scheinbaren) Zentrum B' der auftreffenden Quasikugelwelle selbst den Charakter einer fortschreitenden Welle besitzt, oder, genauer, selbst als Teil einer Kugelwelle mit irgend einem scheinbaren Ausgangspunkt A' dargestellt werden kann. Die Entfernung des Punktes B' von A', den Radius der scheinbaren Emissionskugelwelle im Punkte B', bezeichnen wir mit R. Diese Voraussetzung der „Emissionskugelwelle" wird in allen Fällen in Punkten B' erfüllt sein, die genügend weit von der wirksamen Umgebung von A entfernt sind[1]): nicht erfüllt ist sie z. B. in dem unter 5. besprochenen Beispiel der Rayleighschen Röhre für einen beliebigen Strahler A, der mit einer Periode erregt wird, die höher ist als Grundperiode der Transversalschwingung der Röhre. Hier gehört eben, wie wir sahen, das ganze Rohr (wie für Empfang, so auch für Sendung) zu der wirksamen Umgebung von A, und der Punkt B, sofern er sich innerhalb der Röhre befindet, kann nicht als weit entfernt von der wirksamen Umgebung angesehen werden. Gleichwohl kann auch in Fällen, wo die von A ausgehende Welle noch nicht als frei sich ausbreitende Welle angesehen werden darf, die Voraussetzung der Emissionskugelwelle erfüllt sein; das gilt z. B. für den betrachteten Rayleighschen Fall bei Emission mit genügend tiefen Perioden in größerer Entfernung von A, oder in dem später zu besprechenden Fall des unendlich langen Trichters.

Falls die Voraussetzung der Emissionskugelwelle für den Punkt B' erfüllt ist, ist die in Richtung der Wellennormale fortschreitende Energieströmung pro Flächeneinheit, unabhängig von der Entfernung $B'A'$ oder dem Radius R der Kugelwelle, gegeben durch:

$$S_e = \Pi^2/2\,a\,\varrho\ ^{2)}.$$

Nach (3) folgt somit:

$$F_a/\sqrt{K_a} = 4\,\lambda\,\sqrt{S_e}/U_e, \tag{4}$$

eine neue, einfachere Form des Tiefempfangsgesetzes. Noch symmetrischer wird diese Beziehung, wenn wir statt der Flächenintensität S_e der

[1]) Vgl. z. B. H. v. Helmholtz, Crelles Journ. 57, 27, 1860; Ostwalds Klassiker Nr. 80, S. 32.

[2]) Es gilt nach Hahnemann und Hecht (a. a. O.): $S_e = \frac{\Pi U}{2} \cos\varphi$, $\Pi = a\,\varrho \cos\varphi \,.\, U$, woraus die obige Gleichung folgt. $\operatorname{tg}\varphi$ ist hierbei $= \frac{\lambda}{2\,\pi\,R}$.

Emissionskugelwelle, ebenso wie beim Empfang, die Winkelintensität $K_e = R^2 S_e$ einführen; (3) nimmt dann die Form an:

$$F_a / \sqrt{K_a} = 4\,\lambda / R \,.\, \sqrt{K_e} / U_e. \tag{5}$$

„Eine auftreffende Quasikugelwelle der Winkelintensität K_a ruft an einem Einkoordinatenapparat A eine Kraftamplitude hervor, die zu $\sqrt{K_a}$ in einem Verhältnis steht, das in dem Maße der vierfachen Wellenlänge zum Radius der Emissionskugelwelle größer ist, als das Verhältnis, in dem die lineare Winkelintensität $\sqrt{K_e}$ der von dem Apparat nach dem Ausgangszentrum der auftreffenden Welle entsandten Emissionskugelwelle zu der Emissionsgeschwindigkeit U_e des Apparates steht.“

Diese Beziehung ist, ebenso wie (3), sowohl anwendbar, um aus den bekannten Emissionseigenschaften eines Apparates sein Verhalten bei Empfang vorauszusagen, als auch, um in Fällen, wo die Verhältnisse beim Empfang sich leichter übersehen lassen, die Winkelintensität der Emission an irgend einem Punkt zu bestimmen.

In Fällen, wo die Entfernung zwischen A und dem scheinbaren Zentrum B' der auftreffenden Quasikugelwelle groß gegen die Dimensionen der wirksamen Umgebung von A ist, kann R einfach gleich der Entfernung von B' nach irgend einem Punkt des Apparates A gesetzt werden. In diesen Fällen ist R zugleich der Radius der auftreffenden Kugelwelle K_a im Gebiet von A, und $\sqrt{K_a}/R$ ist die lineare Intensität pro Flächeneinheit der auftreffenden Welle, die wir mit $\sqrt{S_a}$ bezeichnen. Dann gilt:

$$F_a / \sqrt{S_a} = 4\,\lambda\, \sqrt{K_e} / U_e. \tag{6}$$

Diese Beziehung hat den Vorzug, daß sie keine Größen mehr erhält, die von der Entfernung $B'A$ abhängig wären, denn K_e ist, sobald einmal die Ausbreitung in Form einer freien Welle stattfindet [1]), unabhängig von der Entfernung. Mithin spielt nach (6) auch für den Empfang der Radius der auftreffenden Kugelwellen oberhalb einer gewissen Grenze keine Rolle mehr.

Man sieht, daß die an sich erwünschtere Formulierung (6) gegenüber (5) an einschränkende Voraussetzungen über die relative Entfernung von A und B' gebunden ist. In der Tat eignet sich die Größe S_a in Fällen, wo die Dimensionen von A noch nicht klein gegen den scheinbaren

[1]) Diese Welle braucht sich aber keineswegs nach allen Seiten mit gleicher Intensität auszubreiten. Wir befinden uns hier vielmehr im allgemeinen im Gebiet der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen, bei denen einer jeden Richtung im Raum eine bestimmte Intensität zugeordnet ist.

Radius der auftreffenden Kugelwelle ist, nicht zur Bestimmung von deren Intensität, da S_a innerhalb des Gebietes von A ja noch variiert, während K_a als Winkelintensität einer Quasikugelwelle überall denselben Wert besitzt.

8. Wir zeigen jetzt, daß aus der Beziehung (5) zwischen Empfangskraft und Sendegeschwindigkeit ohne weiteres eine solche zwischen Empfangsgeschwindigkeit und Sendekraft folgt. Es gilt nämlich, wenn die Koordinate x des empfangenden Apparates nicht festgehalten wird, sondern Bewegungen mit der Empfangsamplitude U_a auszuführen vermag, ganz allgemein für ein Einkoordinatensystem mit linearen Eigenschaften die Gleichung:

$$V_a = \frac{F_a}{|\mathfrak{W}|}. \tag{7}$$

Hierbei bedeutet $|\mathfrak{W}|$ den absoluten Betrag eines Scheinwiderstandes, der im allgemeinen phasenverschoben gegen die Bewegung sein wird und der ferner von der Frequenz abhängen wird. Bei mechanischen Systemen handelt es sich hierbei um die kombinierte Wirkung der Massenträgheit, einer elastischen Kraft und eines etwaigen Reibungswiderstandes; ferner wird aber die Kopplung mit anderen Systemen, und insbesondere die Rückwirkung der Schallausstrahlung in ein elastisches Medium gewisse Scheinwiderstände mit besonderer Frequenzabhängigkeit bedingen, die in $\mathfrak{W}$ zu berücksichtigen sind. Für mechanische Systeme bezeichnen wir die Scheinwiderstände allgemein als „Hemmungen“ und setzen $\mathfrak{W} = \mathfrak{H}$. Für elektrische Einkoordinatensysteme dagegen handelt es sich um elektrische Widerstände und Scheinwiderstände, die wir mit $\mathfrak{Z}$ oder $\mathfrak{R}$ bezeichnen.

Entsprechend gilt, wenn die Sendung nicht durch eine vorgegebene Geschwindigkeitsamplitude U_e, sondern durch eine aufgeprägte Kraft mit der Amplitude F_e zustande kommt,

$$U_e = \frac{F_e}{|\mathfrak{W}|}.$$

Setzt man beide Gleichungen in (5) ein, so erhält man die neue Form des linearen Tiefempfangsgesetzes:

$$U_a/\sqrt{K_a} = 4\,\lambda/R\,.\,\sqrt{K_e}/F_e. \tag{8}$$

Gehen wir von K_a und K_e wieder auf die Koordinaten V_e und G_a eines Kugelstrahlers zurück, so erweist sich (8) als direkt ableitbar aus der (2) analogen Beziehung:

$$V_a/V_e = G_a/F_e. \tag{2a}$$

Dies ist die dritte Form des **Rayleigh**schen Reziprozitätstheorems [1]), die eine Beziehung herstellt zwischen Empfangsgeschwindigkeit des ersten und Sendegeschwindigkeit des zweiten Einkoordinatensystems einerseits. Empfangskraft des zweiten und Sendekraft des ersten Systems andererseits. Zur Vervollkommnung der Übersicht muß nur noch bemerkt werden, daß man die Größen V_e und G_a des Hilfssystems in ganz entsprechender Weise durch G_e und V_a ausdrücken kann, so daß aus (2a) die Beziehung abgeleitet wird:

$$U_a/G_e = V_a/F_e. \qquad (2\,b)$$

Dies ist die erste Form des **Rayleigh**schen Theorems, bei dem jeweils bei Sendung die Kraftamplitude als gegeben angenommen wird, während bei Empfang direkt die Geschwindigkeitsamplituden berechnet werden.

Will man die Empfangsgeschwindigkeit U_a berechnen, während bei Sendung nur die Beziehung zwischen K_e und U_e gegeben ist, so kann man in (8) F_e durch $|\mathfrak{W}|\,U_e$ ersetzen; man sieht, daß in diesem Falle noch der Gesamtbetrag von $\mathfrak{W}$ bekannt sein muß. Sobald man jedoch dem Studium von $\mathfrak{W}$ und seinen Komponenten, das zur vollständigen Übersicht über das Verhalten des Systems unerläßlich ist, seine Aufmerksamkeit zuwendet, ergeben sich noch weitere Formen der Tiefempfangsbeziehung, die verschiedener Anwendung fähig sind. Bezeichnet man nämlich die bei der Sendegeschwindigkeit U_e im ganzen von dem Apparat A ausgestrahlte Leistung mit L_e, so läßt sich immer ein Teil $\mathfrak{W}_n$ des gesamten Wattwiderstandes von $\mathfrak{W}$, $\mathfrak{W}_w$, angeben, dessen Überwindung das Äquivalent der zur Ausstrahlung von L_e notwendigen Arbeit darstellt: es ist der Nutzwiderstand in einem auf Schallsendung arbeitenden mechanischen oder elektrischen Kreise. Dieser Strahlungs- oder Nutzwiderstand läßt sich meist verhältnismäßig einfach berechnen. Es besteht die Beziehung:

$$L_e = U_e^2/2\,.\,\mathfrak{W}_n.$$

Nun ist damit allerdings noch kein Zusammenhang zwischen $\mathfrak{W}_n$ und K_e gegeben. Das Verhältnis L_e/K_e hat jedoch eine anschauliche und in den berechenbaren Fällen leicht anzugebende Bedeutung: es ist offenbar der räumliche Winkel, über den die von dem Apparat im ganzen emittierte Strahlung verteilt werden müßte, wenn sie nach allen Richtungen des Raumes hin die in der Richtung AB' vorhandene Intensität K_e besäße. Diesen Winkel, der größer oder kleiner als 4π sein kann, bezeichnen

[1]) Bd. II, § 110. Bei **Rayleigh** tritt hier ein negatives Vorzeichen auf, das in Gleichung (2a) nicht mit enthalten ist, weil wir nur Absolutwerte, nicht Phasenverhältnisse von Amplituden betrachten.



wir als „Konzentrationswinkel“ Ω; seinen reziproken Wert nennen wir die „Richtungskonzentration“ der emittierten Strahlung:

$$K_e/L_e = 1/\Omega.$$

Je kleiner Ω, desto größer offenbar die Richtwirkung des Senders für die betreffende Richtung.

Durch Einsetzen dieser Beziehungen in (5) erhalten wir die neuen Beziehungen:

$$F_a/\sqrt{K_e} = 4\,\lambda/R\,.\sqrt{\mathfrak{W}_n/2}\,.\,1/\sqrt{\Omega}, \tag{9a}$$

und

$$U_a/\sqrt{K_a} = 4\,\lambda/R\,.\sqrt{\frac{\mathfrak{W}_n/2}{|\mathfrak{W}|^2}}\cdot 1/\sqrt{\Omega}. \tag{9b}$$

Diese Beziehungen zeigen, daß man die Verhältnisse beim Empfang einer Quasikugelwelle vollständig berechnen und voraussagen kann, wenn man, außer den Scheinwiderständen $\mathfrak{W}$ des betreffenden Einkoordinatenkreises, nur noch den Konzentrationswinkel Ω bei Emission für die betreffende Richtung kennt, aus der die Kugelwelle auftrifft.

9. Endlich gelangen wir zu der energetischen Formulierung des Tiefempfangsgesetzes, welche, wenn auch nicht die allgemeinste und für die Verwendung bequemste, so doch wohl die einprägsamste Form dieses Gesetzes darstellt.

Wir nehmen an, das, was bei der Emission des Apparates A primär gegeben sei, sei eine (elektrische oder mechanische) Kraftamplitude F_e, die in einem auf den Apparat A arbeitenden „Generator“ wirksam sei. Diese Voraussetzung ist in allen Fällen, wo akustische Strahler durch elektrische Kräfte zur Strahlung angeregt werden, ohne Zweifel die gegebene; hinzu kommt die ebenfalls allgemein gegebene Tatsache, daß dieser Generator selbst einen gewissen inneren Widerstand besitzt, dessen Wattkomponente wir mit W_i bezeichnen. Wieweit bei Anregung durch eine mechanische eingeprägte Kraft (z. B. auf Grund eines Dampfmaschinen- oder Gasmotorprozesses) ähnliche Verhältnisse vorliegen, möchte ich dahingestellt sein lassen, da mir keine Fälle bekannt sind, wo eine derartige Anregung akustischer oder elektrischer Strahlung für Apparate in Frage kommt, die gleichzeitig als Empfänger verwandt werden können.

Unter der gemachten Annahme läßt sich eine durch die inneren Eigenschaften des Generators, also durch F_e und W_i vollständig bestimmte maximale Leistung L_i angeben, die bei der betreffenden Frequenz von dem Generator abgegeben werden könnte:

$$L_i = F_e^2/2\,.\,1/4\,W_i.$$

Andererseits, läßt man den Apparat mit dem angeschlossenen Generator als Empfänger arbeiten, wobei jetzt die an den „Generator" abgegebene Leistung die nutzbar zu machende Leistung darstellt, so erhalten wir eine Empfangsleistung

$$L_a = U_a^2/2 \, . \, W_i$$

(U_a bedeutet hier die „Geschwindigkeitsamplitude" im verallgemeinerten Sinne, bei elektrischen Systemen eine Stromstärke).

Quadrieren wir die Beziehung (8) und drücken U_a^2 und F_e^2 durch L_a und L_i aus, so erhalten wir, unter den Voraussetzungen, unter denen Gleichung (8) gilt:

$$L_a/K_a = \lambda^2/R^2 \, . \, K_e/L_i.$$

Hier wird man das Verhältnis L_a/K_a als das „Absorptionsvermögen pro Einheitswinkel der auffallenden Strahlung" zu bezeichnen haben: wir bezeichnen dies Absorptionsvermögen mit $\mathfrak{a}$.

$$\mathfrak{a} = L_a/K_a.$$

Entsprechend haben wir die Größe

$$\mathfrak{e} = K_e/L_i$$

als Winkelemissionsvermögen des Apparates für die betrachtete Richtung zu bezeichnen. Mit diesen Bezeichnungen wird:

$$\mathfrak{a} = \lambda^2/R^2 \, . \, \mathfrak{e}. \tag{10}$$

Das ist die energetische Form des Tiefempfangsgesetzes. Es sagt aus:

„Ein beliebiger akustischer Strahler, dessen Verhalten linear, und durch eine einzige Koordinate bestimmbar, ist, vermag aus der Winkeleinheit einer auf ihn auftreffenden Quasikugelwelle seitlich konstanter Intensität, mit der Wellenlänge λ, nur einen im Verhältnis λ^2/R^2 kleineren Betrag von Energie zu absorbieren, als er in Richtung des Zentrums dieser Kugelwelle unter dem Einheitswinkel (in einer fortschreitenden Welle, die dort den Radius R besitzt) zu entsenden vermag."

Weitere Konsequenzen dieses Gesetzes, die besonders für die Frage der optimalen Absorptionsfähigkeit eines Strahlers von Bedeutung sind, ergeben sich, indem man die emittierte Leistung K_e durch $L_e \Omega$ ausdrückt und entsprechend anstatt des Winkel-Emissionsvermögens das Gesamtemissionsvermögen η einführt:

$$\eta = L_e/L_i.$$

Es wird dann

$$\mathfrak{e} = \eta/\Omega,$$

und wir erhalten das Gesetz

$$a = \lambda^2/R^2 \cdot \eta/\Omega. \tag{11}$$

Da η seiner Definition nach höchstens $= 1$ sein kann, ergibt sich hieraus eine ganz allgemeine obere Grenze des Absorptionsvermögens eines Einkoordinaten-Strahlers für eine auftreffende Quasi-Kugelwelle:

$$a \leqq \lambda^2/R^2 \cdot 1/\Omega. \tag{12}$$

„Das Winkelabsorptionsvermögen eines Einkoordinaten-Strahlers für eine Quasi-Kugelwelle ist immer kleiner als das Quadrat des Verhältnisses der Wellenlänge zum Emissionsradius für den scheinbaren Ausgangspunkt der auftreffenden Welle, multipliziert mit der Richtungskonzentration der Emissionswelle für die betreffende Richtung".

Das hierdurch aufgezeigte Optimum für a ist, wie man sieht, bei gegebener Frequenz kein absolutes, sondern hängt zunächst dadurch von den Eigenschaften des Mediums ab, daß es dem Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen in dem betreffenden Medium proportional ist. Gering sind, in größerer Entfernung, die Möglichkeiten, R zu variieren, gewissermaßen unbegrenzt dagegen die Möglichkeiten der Verkleinerung von Ω, also der Benutzung des Richtungsempfanges.

Das bedeutsamste ist jedoch, daß das Optimum des Absorptionsvermögens quadratisch mit der Wellenlänge zunimmt, also quadratisch mit der Frequenz abnimmt. Wir haben darin wohl die anschaulichste Aussage des Tief-Empfangsgesetzes vor uns. Einschränkend muß allerdings hervorgehoben werden, daß diese Aussage nur dann gilt, wenn die durch Ω gegebene Richtungsverteilung der Emission von der Wellenlänge unabhängig ist, was in vielen Fällen, aber keineswegs immer der Fall sein wird.

Führen wir schließlich noch die für den Fernempfang gültige Annahme ein, daß R gleich der Entfernung AB' gesetzt werden kann, so daß $K_a/R^2 = S_a$ wird, und bezeichnen wir das Verhältnis

$$L_a/S_a = \alpha$$

als Flächenabsorptionsvermögen des Apparates A, d. h. als Absorption, bezogen auf die pro Flächeneinheit zugestrahlte Energie der auftreffenden Welle, so erhalten wir statt (10), (11) und (12) die Beziehungen:

$$\alpha/\lambda^2 = e \tag{10a}$$

$$\alpha/\lambda^2 = \eta/\Omega \tag{11a}$$

$$\alpha/\lambda^2 \leqq 1/\Omega \tag{12a}$$

„Ein Einkoordinatenstrahler absorbiert bei Fernempfang einer Quasi-Kugelwelle aus der pro Wellenlängenquadrat zugestrahlten Energie denselben Bruchteil, den er in Richtung der auftreffenden Welle von der in ihm verfügbaren Energie entsendet."

„Das auf die zugestrahlte Energie pro Wellenlängenquadrat bezogene Absorptionsvermögen eines Einkoordinatenstrahlers ist gleich dem Gesamtemissionsvermögen des Strahlers, multipliziert mit der Richtungskonzentration bei Emission für die Richtung der betreffenden Welle."

„Das maximale Absorptionsvermögen, bezogen auf die pro Wellenlängenquadrat zugestrahlte Energie, das ein Einkoordinatenstrahler überhaupt haben kann, ist gleich der Winkelkonzentration bei Emission für die betreffende Richtung."

Alle diese Sätze gelten, unabhängig von dem Verhältnis der Apparatdimensionen zur Wellenlänge, nur unter der Voraussetzung, daß man es bei Absorption und Emission mit den Bedingungen des Fernempfangs und der Fernsendung zu tun hat.

10. Anhangsweise möge noch gezeigt werden, daß nicht nur bei der Ausbreitung von Wellen, sondern ganz allgemein unter den Voraussetzungen des Reziprozitätstheorems eine Einkleidung der Rayleighschen Aussagen in energetisches Gewand möglich ist; ein Umstand, der deshalb hervorgehoben werden soll, weil er vielleicht zu einer einfacheren Formulierung und damit größerer Popularität der so nützlichen Rayleighschen Sätze beitragen kann.

Sind W und W' zwei Scheinwiderstände irgendwelcher Art, die in den elektrischen oder mechanischen Einkoordinatenkreisen (F, U) und (G, V) auftreten, die wir in § 2 betrachteten, so folgt aus Gleichung (2) in der in § 9 notierten Formulierung (2b) sofort:

$$\frac{U_a{}^2/2\,W}{G_a{}^2/2 \cdot 1/4\,W'} = \frac{V_a{}^2/_2\,W'}{F_e{}^2/2 \cdot 1/4\,W}. \tag{13}$$

Sind nun W und W' Wattwiderstände der beiden Kreise und speziell diejenigen Widerstände, die bei Sendung als innere Widerstände des die Emission anregenden Generators aufzufassen sind, und bezeichnen wir mit L_a und L_a' die von den beiden Kreisen in diesen Widerständen bei Empfang nutzbar gemachten Leistungen, während L_i und L_i' die von den beiden Generatoren maximal abgebbaren Leistungen bedeuten, so folgt aus (13) offenbar:

$$L_a/L_i' = L_a'/L_i. \tag{14}$$

Sinngemäß wird man hier die linke Seite als das Absorptionsvermögen des ersten Kreises für eine Erregung vom zweiten Kreise aus bezeichnen,

während die rechte Seite des Absorptionsvermögen des zweiten Kreises für eine Erregung vom ersten Kreise aus bedeutet. Man gelangt so zu der Aussage:

„Das gegenseitige Absorptionsvermögen zweier beliebiger unter den Voraussetzungen des Reziprozitätstheorems irgendwie direkt oder indirekt miteinander gekoppelter Einkoordinaten-Gebilde ist das gleiche, mag die Sendung von dem einen oder dem anderen Gebilde ausgehen".

Handelt es sich um Gebilde, die miteinander nur in loser Wechselwirkung stehen, z. B. um zwei voneinander entfernte Strahler in einem elastischen Medium, so werden außer den Größen L_i und L_i' auch noch weitere jeweils von den anderen Gebilden unabhängige Leistungsgrößen L und L' zu definieren sein, die den Vorgang in größerer Nähe des anderen Gebildes charakterisieren als die Größen L_i und L_i'. Gleichviel welcher Art diese Zwischengrößen sind, man wird immer setzen können:

$$\frac{L_a/L'}{L/L_i} = \frac{L_a'/L}{L'/L_i}\,. \tag{15}$$

Hier wird man L/L_i und L'/L_i' immer als eine Art Emissionsvermögen ε und ε' der beiden Gebilde ansprechen können, während das Verhältnis L_a/L' und L_a'/L als Absorptionsvermögen α und α' der beiden Gebilde, bezogen auf eine für die absorbierte Leistung in direkterer Weise maßgebende Größe, aufzufassen ist. In diesem Sinne wird man (15) so formulieren können:

$$\alpha/\varepsilon = \alpha'/\varepsilon'. \tag{15a}$$

In Worten: Innerhalb der Grenzen des Reziprozitätstheorems verhält sich das Absorptionsvermögen eines Gebildes für eine von einem anderen Gebilde herrührende „Störung" zu dem Emissionsvermögen des Gebildes in bezug auf eine das andere Gebilde erregende Störung ebenso wie sich die entsprechenden Größen für das andere Gebilde verhalten.

Indem man in dieser Beziehung $L' = K_a$, $L = K_e$ setzt und den Ausdruck L', sowie das Verhältnis K_e/L unter der Voraussetzung berechnet, daß das zweite Gebilde ein unendlich kleiner Kugelstrahler ist, bei dem das Verhältnis von Geschwindigkeit und Kraft überwiegend durch innere Reibung bedingt ist, gelangt man direkt zu der energetischen Formulierung (9) des Tiefempfangsgesetzes. In der Tat ist dies der erste Weg gewesen, auf dem ich dieses Gesetz gefunden habe, und die energetische Formulierung die erste Formulierung dieses Gesetzes. Die Gründe, die mich in der vorstehenden Darstellung zum Abweichen von diesem Wege veranlaßt haben, und die teils in der größeren Allgemeinheit

und präziseren Formulierbarkeit der Voraussetzungen, teils in der direkteren Anwendbarkeit der auf diese Weise gefundenen Formeln liegen, habe ich schon in der Einleitung erwähnt.

II. Akustische Anwendungen.

11. Das Tiefempfangsgesetz in der allgemeinen linearen Empfangskraft-Formulierung (3) kann dazu benutzt werden, um folgende rein akustische Aufgabe zu behandeln: gegeben ein System fester Körper (Empfangsapparat, Trichter, starre Wände), auf das in einem homogenen Schallmedium (Luft) eine Quasi-Kugelwelle von bestimmter Periode mit dem scheinbaren Ausgangspunkt B' auftrifft. Wie groß ist an jeder Stelle der Oberfläche dieser festen Körper die von der Quasi-Kugelwelle hervorgerufene Druckamplitude?

Man greift ein kleines Stück σ der Oberfläche der festen Körper heraus und betrachtet dieses Stück in Gedanken (virtuell) als normal zu seiner Oberfläche verschiebbar. Die Amplitude der auf dieses Oberflächenelement wirkenden Kraft ist dann gleich der dort beim Empfang herrschenden Druckamplitude P, multipliziert mit σ. Nach (3) gilt also:

$$P/\sqrt{K_a} = 2\lambda \frac{\Pi/\sigma \cdot \sqrt{2/a\varrho}}{U_e}, \tag{16}$$

und falls die von σ emittierte Welle in B' als fortschreitende Kugelwelle mit dem Radius R und der Winkelintensität K_e angesehen werden kann, nach (5):

$$P/\sqrt{K_a} = 4\lambda/R \frac{\sqrt{K}/\sigma}{U_e}. \tag{16a}$$

Hierbei bedeutet U_e eine beliebige Geschwindigkeitsamplitude, die man dem Oberflächenelement, bei Sendung, normal zu seiner Oberfläche erteilt denkt; Π ist die im scheinbaren Ausgangszentrum der auftreffenden Kugelwelle (gegebenenfalls in einem idealisierten System) bei der Sendung U_e auftretende Druckamplitude, die natürlich von der Ordnung σ klein ist, so daß Π/σ endlich ist. Man kann also hiernach P an jeder Oberflächenstelle der festen Körper bestimmen, indem man die Oberfläche gewissermaßen auf ihre Sendeeigenschaften für den Punkt B' abtastet[1]).

[1]) Dieses Verfahren ist übrigens nicht an die Annahme gebunden, daß die festen Körper, außerhalb der betrachteten Oberflächenstelle σ, bei Sendung als starr zu betrachten sind; vielmehr können sie dabei selbst sekundär in beliebige oszillatorische Bewegung gesetzt werden.

Gleichung (16) und (16a) gilt nicht nur für unendlich kleine σ, sondern innerhalb endlicher Oberflächengebiete Σ, sofern nur P in diesen Gebieten als konstant angesehen werden kann. Bedingung dafür ist, daß die Dimensionen der betrachteten Oberfläche Σ klein sind gegen die Wellenlängen im Schallmedium, oder genauer: gegen denjenigen Teil der Wellenlänge, innerhalb dessen in der fortschreitenden Welle die Druck- und Geschwindigkeitsamplituden noch einigermaßen als konstant angesehen werden können; diese Länge, die man als „Phasenlänge“ bezeichnen kann, definiert man am besten durch $\lambda/2\pi = l$, da diese Größe in allen akustischen Problemen als entscheidende Dimensionsgröße auftritt. Die Geschwindigkeit innerhalb eines solchen endlichen Oberflächenelements muß hierbei überall von der gleichen Größe und an jedem Punkte normal zu der Oberfläche angenommen werden[1]. Wir erhalten dann unter den Voraussetzungen von (16a):

$$P/\sqrt{K_a} = 4\,\lambda/R\,\frac{\sqrt{K_e}/\Sigma}{U_e}. \qquad (16\,b)$$

Manchmal ist jedoch auch von Interesse die resultierende Kraftamplitude, die auf eine Oberfläche wirkt, welche größer als die Phasenlänge der betreffenden Welle ist (Fall einer größeren ebenen Membran). In diesem Falle hat man die allgemeine Gleichung (3) bzw. (5) anzuwenden und bei Sendung wieder die Oberfläche überall mit der gleichen Amplitude U_e bewegt anzunehmen.

Will man jedoch umgekehrt aus einem bekannten oder leicht berechenbaren Verhalten der auftreffenden Welle auf Emissionseigenschaften einer größeren Fläche schließen (z. B. für eine begrenzte ebene Membran in starrer Wand sind die Drucke beim Auftreffen einer Quasikugelwelle leicht angebbar, während die Berechnung der Emission größere Schwierigkeiten bereitet), so muß man die resultierende Kraft F_a durch die zunächst gegebenen Einzeldruckamplituden P an den verschiedenen Stellen der Oberfläche ausdrücken. Zu diesem Zwecke greift man einen beliebigen Punkt O der betreffenden Oberfläche heraus (bei den lösbaren Problemen wird es immer ein irgendwie geometrisch ausgezeichneter Punkt sein), bezeichnet die dort herrschende Druckamplitude mit P_0 und bildet, unter Benutzung komplexer Symbole, für irgend einen anderen Punkt der Oberfläche, mit der relativ zu P_0 komplexen Druckamplitude $\mathfrak{P}$, das komplexe Verhältnis

$$\mathfrak{P}/P_0 = \mu.$$

[1] Sonst wird $P\Sigma$ nicht die Kraft.

Die Gesamtkraft auf die Oberfläche drückt sich dann aus als Absolutbetrag des Integrals

$$F = P_0 \left| \int \mu \, d\sigma \right|. \tag{17}$$

Führt man hier die Größe $F/\Sigma = \overline{P}$ als mittlere wirksame Druckamplitude über der Membran[1]) ein, so erhält Gleichung (5) die Form:

$$\overline{P}/\sqrt{K_a} = 4\lambda/R \frac{\sqrt{K_e}/\Sigma}{U_e}. \tag{16c}$$

Eine weitere in der Praxis vorkommende Verallgemeinerung ist die, daß die Membran einen irgendwie geformten starren Körper bildet, dessen Punkte sich zwar überall mit gleicher Geschwindigkeit (Amplitude U) bewegen, dessen Geschwindigkeitsamplituden normal zur Oberfläche jedoch, entsprechend der Form des starren Körpers, an den verschiedenen Oberflächenpunkten einen verschiedenen Betrag, normal zur Oberfläche, haben. Ist ϑ der Winkel der Normale an irgend einer Stelle der Oberfläche mit der Richtung der oszillierenden Bewegung der starren Membran, so ist in diesen Fällen offenbar die wirkende Kraft[2])

$$F = P_0 \left| \int \mu \cos\vartheta \, d\sigma \right|, \tag{17a}$$

wobei es wegen $P_0 \mu = \mathfrak{P}$ (nach Größe und Phase) für den Absolutbetrag von F offenbar gleichgültig ist, welchen Punkt der Oberfläche man als Bezugspunkt für die Druckamplituden herausgreift.

Eine noch wesentlich weiter reichende Verallgemeinerung, die wir, da wir kein Beispiel dafür bringen, nur kurz erwähnen wollen, besteht darin, daß man die Membran als elastischen Körper (mit inneren Fortpflanzungsvorgängen, Reibungseffekten usw.) behandelt, dabei jedoch, um die Reziprozitätsbetrachtungen anwenden und die praktisch wichtigen Fälle behandeln zu können, annimmt, daß alle an der Membran angreifenden Kraftwirkungen, bei Sendung, von einer einzigen Koordinate ausgehen, oder, bei Empfang, schließlich auf die Bewegung einer einzigen Koordinate übertragen werden. (Beispiel: Erregung einer gespannten Hauptmembran mit einem im Mittelpunkt angreifenden Stift; Wirkung einer elastischen Eisenmembran auf einen linearen elektrischen Stromkreis.) In diesem Falle hat man, um den Zusammenhang der an der

---

[1]) Der Ausdruck „Membran" ist nur der Anschaulichkeit halber gewählt; er soll an sich keinerlei beschränkende Annahmen in bezug auf die Form und Bewegungsart des betreffenden beweglichen Teiles des Festsystems enthalten.

[2]) Wir sehen bei diesen Überlegungen von Reibungskräften der Luft ab, die Kraftkomponenten parallel zur Oberfläche ergeben könnten.

Membran angreifenden Luftdruckamplitude P mit der Kraft F an der betreffenden Koordinate aufzeigen zu können, für jedes Element der Oberfläche ein komplexes Verhältnis ζ zu bestimmen, welches angibt, wie sich, der Amplitude und Phase nach, eine an der Koordinate angreifende Teilkraft $\Phi\, d\sigma$ zu der Druckamplitude $P\, d\sigma$, die über einem Oberflächenelement herrscht, verhält, falls alle anderen Kräfte und Drucke $= 0$ sind. Dann erhält die Gesamtkraftamplitude offenbar den Betrag:

$$F = P_0 \left| \int \zeta\, \mu\, d\sigma \right|, \tag{17b}$$

wobei wieder der Oberflächenpunkt O, auf den man P_0 und die komplexen Druckamplitudenverhältnisse μ bezieht, für den Absolutbetrag von F belanglos ist. Wichtig ist hier der Spezialfall der wenig gedämpften Eigenschwingung (Grundschwingung oder Oberschwingung) der Membran, wo, auch bei Empfang, die Bewegungsart der Membran, unabhängig von der Verteilung der wirksamen Kraft, vorgeschrieben ist. In diesem Falle ist ζ nach Amplitude und Phase einfach gleich dem Verhältnis $\varkappa$ der normal gerichteten Geschwindigkeitsamplitude des betreffenden Oberflächenelements zu der Amplitude der die Bewegung der Membran veranlassenden oder aufnehmenden Arbeitskoordinate:

$$F = P_0 \left| \int \varkappa\, \mu\, d\sigma \right|.$$

12. Als erste spezielle Anwendung geben wir die Theorie der Wirkungsweise des Hörrohres oder Mikrophonempfangstrichters unter den Bedingungen, bei denen die Theorie des Sprachrohres (Lautsprechertrichters) zu relativ einfachen Gesetzmäßigkeiten führt. Es wird die Druckamplitude P auf dem Grunde des Trichters in Abhängigkeit von der Druckamplitude P_a der freien auftreffenden Welle bestimmt; wir denken uns den Trichter auf seinem Grunde durch eine gegen alle untersuchten Wellenlängen kleine flache Membran abgeschlossen, die jedoch bei der Rechnung als Teil einer (pulsierenden) Kugelfläche approximiert werde [1]).

a) Unendlich langer konischer Trichter mit starren Wänden. Es werde eine Welle empfangen, die von einem Kugelstrahler B ausgehe,

[1]) In Fällen, wo außerdem — was bei sehr spitzwinkligen Trichtern an sich nicht aus der obigen Voraussetzung folgen würde — die Entfernung der Membran von der (gedachten) Trichterspitze klein gegen λ ist und auch klein gegen die Entfernung der Membran von dem zu betrachtenden Kugelstrahler B, gelten die im folgenden für M gefundenen Verhältnisse ganz allgemein für die Druckamplitude „auf dem Trichtergrund", unabhängig davon, wo die Membran liegt (innerhalb dieses Gebietes) und wie sie geformt ist.



der sich irgendwo innerhalb des Trichterkonus befindet (Fig. 4). Wie ist das Druckverhältnis P/P_a?

Bei Emission hat die vom Trichtergrund ausgehende Welle den Charakter einer Kugelwelle; die pro Winkeleinheit der Emissionskugelwelle mitgeführte Energie ist innerhalb des Trichters überall[1]) konstant:

$$K_e = R_0^2 a \varrho/2 . U_e^2 \frac{1}{1 + (l/R_0)}.$$

Hierbei bedeutet R_0 die Entfernung der flachen Membran von der Trichterspitze; R_0 ist identisch mit dem Divergenzradius der von M ausgehenden Welle[2]). l verwenden wir wieder als Bezeichnung für die Phasenlänge $\lambda/2\pi$ im Schallmedium.

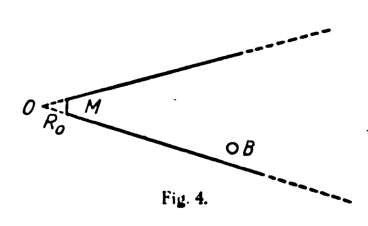


Fig. 4.

K_a drücken wir aus durch eine bei diesem Problem ausgezeichnete Druckamplitude, nämlich die Druckamplitude P_a, die an der Membran M von dem freien Kugelstrahler B hervorgerufen werden würde, wenn M und der Trichter nicht da wäre. Die Entfernung BM bezeichnen wir mit h; zu dem Radius R der von M emittierten Kugelwelle in B besteht die Beziehung: $h = R - R_0$. Es ist (vgl. S. 13).

$$K_a = h^2 P_a^2/2 a \varrho.$$

Die Membrankraftamplitude F, die durch die auffallende Welle hervorgerufen wird, ist gleich der Druckamplitude P mal der Membranfläche Σ, die durch $R_0^2 \Omega_T$ (Ω_T räumlicher Trichterwinkel) ausgedrückt werden kann:

$$\Sigma = R_0^2 \Omega_T.$$

Folglich wird nach (16b)

$$P/(P_a h \sqrt{1/2a\varrho}) = 4\lambda/R \cdot \frac{R_0 \sqrt{a\varrho/2}\, U_e . 1/\sqrt{1 + (l/R_0)^2} . 1/\Sigma}{U_e},$$

also, nach Einsetzen von $R_0 + h$ statt R und Ausrechnung:

$$P/P_a = 4\pi/\Omega_T . h/(R_0 + h) . l/\sqrt{R_0^2 + l^2}. \quad (18)$$

Hiernach ist bei genügend kleinem Divergenzradius ($R_0 \ll l$. $R_0 \ll h$)

---

[1]) Unter Vernachlässigung der räumlich wenig ausgedehnten Reibungsgebiete in unmittelbarer Nähe der Trichterwände.

[2]) W. Schottky, Elektr. Nachr.-Techn. 2, 160, 1925.

die Druckverstärkung des unendlich langen konischen[1]) Trichters beim Empfang einer Kugelwelle von allem anderen unabhängig und allein durch das reziproke Verhältnis des Trichterwinkels zur Vollkugel gegeben. Die Grenzfälle der starren Ebene ($\Omega_T = 2\pi$) und der freien Ausbreitung ($\Omega_T = 4\pi$) ergeben sich ohne weiteres als Spezialfälle. Ist dagegen $R_0 > l$ (vgl. die Anmerkung auf S. 25), so zeigt die Druckverstärkung einen Gang proportional der Wellenlänge und ist im übrigen vorwiegend durch die kleinere der beiden Größen R_0 und h bestimmt. Der Grenzfall der durch einen Stempel abgeschlossenen Röhre von gegen die Wellenlänge kleinem Durchmesser ergibt sich aus (18) ohne weiteres, indem man $\Omega_T R_0^2$ in diesem Falle gleich der Stempeloberfläche Σ setzt und dann zur Grenze $R_0 = \infty$ übergeht:

$$P/P_a = \frac{2h\lambda}{\Sigma} \text{ (Zylinder mit Stempel).} \qquad (18a)$$

Diese Wirkung ist also auch proportional der Wellenlänge. Dieselbe Wirkung zeigt übrigens nach (18) auch einen Trichter mit endlichem R_0, falls nur $r \gg h$ und $\gg l$ ist.

Alle diese Resultate gelten nur unter der Bedingung, daß die auf den Trichter auftreffende Schallwelle überall da, wo sie zum erstenmal auf den Trichter (oder die Membran) auftrifft, bereits den Charakter einer zentralsymmetrischen Kugelwelle besitzen. Für Strahler mit anderen Eigenschaften gelten andere Druckverstärkungsgesetze.

Die Einschränkung, daß die Membrandimension klein gegen die Wellenlänge sein soll, kann jedoch fallen gelassen und durch andere einfache Annahmen ersetzt werden. Nimmt man die Membran beliebig groß, jedoch als Teil einer Kugeloberfläche von dem Radius R_0 um die Trichterspitze als Zentrum an, so gilt (18) in gleicher Weise; nur ist, nach (16c), statt des lokalen Druckes der Mittelwert der Druckamplitude P längs dieser ganzen Kugelmembran zu nehmen. Eine gewisse Bedeutung hat hier der Spezialfall $\Omega_T = 4\pi$; es ist mit Hilfe von (18) ohne weiteres möglich, den Mittelwert der Druckamplitude zu bestimmen, die eine Kugelwelle an einer starren Vollkugel von beliebigem Radius hervorruft. Eine andere Anwendung betrifft die Rayleighsche Röhre (vgl. § 5); unabhängig davon, ob der in der Röhre wirksam gedachte Kugelstrahler B mit Perioden unterhalb oder oberhalb der Transversalgrund-

[1]) „Konisch“ bedeutet hier nicht, daß es sich um einen Kreiskegel handeln muß, sondern nur, daß die Trichterwände sich durch Bewegung eines von der Spitze ausgehenden Fahrstrahles entstanden denken lassen müssen.

periode strahlt, ist der Mittelwert des Druckes, der von ihm über einem starren die Röhre ausfüllenden Stempel (A) erzeugt wird, durch (18a) gegeben[1]). Auch dieses Resultat ist jedoch auf Kugelstrahler beschränkt.

Wie man in all diesen Fällen von der Druckverteilung über der unbeweglichen Membran durch Hinzufügen von Sekundärwirkungen zu dem Schallfeld über beweglichen Membranen übergehen kann, ist bekannt. Von praktischem Interesse ist hier vielleicht der Spezialfall, in dem die am Grunde des Trichters angebrachte (gegen die Wellenlänge kleine) Membran masselos und reibungslos gedacht wird, so daß nur die Rückwirkungen der umgebenden Luft, die wesentlich durch die Rückwirkungen der in den Trichter hinein rückwärts entsandten Kugelwelle bedingt sein werden, die Bewegung bestimmen. Man erhält auf diese Weise die Druck- und Geschwindigkeitsamplitude der Luft in einem offenen Trichterende, was z. B. für die Untersuchung der Wirkung des Kathodophons von Engl, Vogt und Massolle[2]) von maßgebender Bedeutung sein dürfte.

b) Endlicher konischer Trichter. Es werde eine Welle empfangen, deren Wellenlänge klein gegen den Mündungsdurchmesser des Trichters sei und die von einem außerhalb des Trichters, aber sonst beliebig gelegenen Strahler ausgehe. Die Winkelintensität der Welle sei innerhalb des von der Trichtermündung aus der Welle ausgeschnittenen Wellenbereiches als konstant anzunehmen; das scheinbare Zentrum dieser Quasikugelwelle sei der Punkt B. Wie ist für eine auf dem Trichtergrunde befindliche, gegen die Wellenlänge kleine Membran das Verhältnis P/P_a?

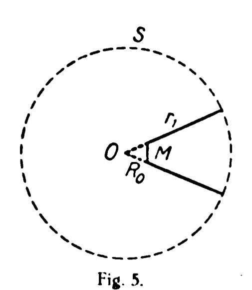


Fig. 5.

Wegen der vorausgesetzten Beziehung zwischen Mündungsradius und Wellenlänge kann bei Emission die an der Trichtermündung reflektierte Welle in erster Näherung vernachlässigt werden. Der Ausbreitungsvorgang ist derart, daß er in dem Teile der von O ausgehenden Kugelfläche S (Fig. 5), der die Trichtermündung bedeckt, als Teil einer von O ausgehenden Kugelwelle

[1]) Die Röhre gehört hierbei zur „wirksamen Umgebung" von A. Infolgedessen ist K_a und P_a für die freie Kugelwelle des Strahlers B zu berechnen; andererseits haben wir bei der Emission von A aus innerhalb der Röhre einen fortschreitenden (ebenen) Wellenzug, so daß die Voraussetzungen zur Anwendung von (5) und damit (18) gegeben sind.

[2]) D. R.-P. Nr. 350500.

aufgefaßt werden kann, während der Rest dieser Kugelfläche als störungsfrei angenommen werden kann.

Dann läßt sich die von dem Trichter nach außen emittierte Welle auf Grund des Huygens-Kirchhoffschen Prinzips in Strenge berechnen, insbesondere findet man, daß man in größerer Entfernung (Gebiet der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen) fortschreitende Wellen hat, deren K_e in Abhängigkeit von der Membrangeschwindigkeit U_e auf dem Trichtergrunde für jede Richtung angebbar ist. Die Verteilung von K_e ist derart, daß auf der Achse des Trichters dieselbe Intensität herrscht, als ob sich die aus dem Trichter austretende Welle weiter als Kugelwelle ausgebreitet hätte; dieselbe Intensität (innerhalb 30 Proz.) herrscht noch bis zu einer Zone, deren Begrenzungsstrahlen mit dem Randstrahl des Trichters Winkel von der Größe $\sqrt{\lambda/8 r_1}$ (r_1 Radius der Kugeloberfläche der austretenden Welle in der Trichtermündung) bilden; darüber hinaus findet, unter Interferenzschwankungen, ein rascher Abfall der Intensität statt.

Für das scheinbare Ausgangszentrum B einer auf dem Trichter auffallenden Quasikugelwelle, das innerhalb dieser Mittelzone zu liegen scheint, kann man nach dem Obigen (mit praktisch hinreichender Genauigkeit) K_e so berechnen, als ob es sich um einen unendlich langen Trichter handelte; die übrigen Beziehungen unter A gelten ebenfalls in der gleichen Weise, so daß die Beziehung (18) auch in diesem Falle die Druckverstärkung des Trichters angibt; wegen $h \gg R_0$[1]) jetzt in der vereinfachten Form:

$$P/P_a = 4\pi/\Omega_T \,.\, 1/\sqrt{1 + (R_0/l)^2}. \tag{18b}$$

Wie man sieht, ist auch in diesem Falle die druckverstärkende Wirkung des Trichters nur dann von der Frequenz unabhängig, wenn $R_0 \ll l$, also der Trichter nicht zu spitzwinklig und die Membran nicht zu weit von seiner Spitze entfernt ist; anderenfalls findet ein Absinken der verstärkenden Wirkung proportional l/R_0 bei hohen Frequenzen statt.

Räumlich ist die verstärkende Wirkung eines solchen Trichters ebenso wie die seiner Emission auf die erwähnte Mittelzone des von den verlängerten Randstrahlen des Trichters umschlossenen Gebietes beschränkt. Falls λ nicht sehr klein gegen r_1 ist, wird man auch die in diesem Falle bei Emission auftretenden Beugungserscheinungen (Maxima und Minima in der Nähe der verlängerten Randstrahlen) in den Absorptionseigenschaften wiederfinden.

---

1) Der Fall $h \gtrsim R_0$ unterscheidet sich praktisch nicht von dem Fall des unendlich langen Trichters, hat also kein spezielles Interesse.

Die unter a) betrachteten Verallgemeinerungen lassen sich auch auf den Fall b) anwenden.

Damit ist die Theorie des konischen Hörrohrs und Mikrophon-Empfangstrichters gegeben, soweit sie sich ohne Berücksichtigung der an der Trichtermündung auftretenden Reflexionen, d. h. ohne Berücksichtigung der Resonanzeigenschaften dieser Trichter aufstellen läßt. Die Behandlung der Resonanzeffekte würde hier zu weit führen.

Bei der Anwendung der gewonnenen Resultate ist noch zu berücksichtigen, daß an dem trichterlosen Apparat (Mikrophon, Ohr) nicht in Strenge die Druckamplituden der freien Welle wirksam sind, sondern daß der trichterlose Apparat selbst ein Hindernis für die auftreffenden Wellen darstellt, das eine Verstärkung der freien Druckamplituden bewirken kann. Hier wird es sich jedoch bei Apparaten, die der Schallwelle eine konvexe Krümmung zukehren, höchstens um die Reflexionsverstärkung im Verhältnis 2 zu 1 handeln können. Der berechnete Druckverstärkungsfaktor gibt also angenähert die durch Ansetzen des Trichters bewirkte Verstärkung wieder. Man sieht, daß man eine frequenzgetreue Verstärkung durch einen Empfangstrichter nur erhält, wenn man dafür sorgt, daß bis zu den höchsten gebrauchten Frequenzen $R_0 < l$ wird, d. h., da etwa $l = 1$ cm die obere Grenze des wiederzugebenden Tongebietes bedeutet, wenn man die Membranfläche numerisch kleiner als $\mathfrak{Q}_T$ macht. Ohne die Membranfläche wirklich so klein zu machen, erreicht man übrigens dieselbe Wirkung durch einen in anderem Zusammenhang üblichen Kunstgriff, der noch besondere Vorteile bietet: Man bringt unmittelbar über der Membran eine Schalldose an, die sich in nächster Entfernung von der Membran zu dem gewünschten engen Querschnitt des Trichtergrundes verjüngt.

13. An einem anderen Beispiel möchte ich zeigen, wie man das Tiefempfangsgesetz verwenden kann, um aus einem leichter zu berechnenden Empfangsvorgang einen schwerer zu übersehenden Emissionsvorgang abzuleiten.

a) Gegeben eine gegen die Wellenlänge kleine ebene Kolbenmembran in einer (gegen die Wellenlänge) großen starren Ebene. Es wird nach der Winkelintensität K_ε der Emission in verschiedenen Richtungen gefragt.

Nach (16 b) ist für Entfernungen, die nur groß gegen die Abmessungen der Membran zu sein brauchen (damit die emittierte Welle als Kugelwelle mit dem Radius R vom Mittelpunkt der Membran aus

aufgefaßt werden kann, während die empfangene Welle an der Membran gleichfalls den Radius R zu haben scheint):

$$K_e/(U_e^2\,\Sigma) = \frac{P^2}{K_a/R^2}\cdot\Sigma/16\,\lambda^2 = \frac{\Sigma}{16\,\lambda^2}\cdot P^2/P_a^2\cdot 2\,a\,\varrho.$$

Nun ist

$$P = P_a\,(1+\cos\theta),$$

wenn θ den Winkel der einfallenden Strahlrichtung mit der Normalen auf der Kolbenmembran und der starren Ebene bedeutet. Also ist:

$$\frac{K_e}{U_e^2\,\Sigma\,.\,a\,\varrho/2} = \frac{\Sigma}{\lambda^2}\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right)^2. \tag{19}$$

Der Gang mit der Emissionsrichtung ist hier verhältnismäßig schwach, der Gang mit der Wellenlänge jedoch sehr ausgesprochen. Die Emission wird (bei gegebener Membrangeschwindigkeit), im Verhältnis zu der durch $U_e^2\,\Sigma\,.\,a\,\varrho/2$ ausgedrückten Emission der Fläche in einen auf Σ errichteten Zylinder, desto schlechter, je tiefer die Frequenz ist.

Durch Integration über alle Richtungen der vorderen Halbkugel gewinnt man die Gesamtemission und damit die Reibungs- (Strahlungs-) Komponente des Luftwiderstandes über der Membran.

b) Die Kolbenmembran sei kreisförmig und ihr Durchmesser $2\,r_0$ groß gegen die Wellenlänge.

Für die senkrecht auftreffende Welle ist bei sehr großer Entfernung R des Punktes B[1]) die mittlere Druckamplitude der auftreffenden Welle über der Membran $\overline{P} = 2\,P_a$; da R wieder als Radius für die Wellen K_a und K_e aufgefaßt werden kann, wird entsprechend wie unter a)

$$\frac{K_e}{U_e^2\,\Sigma\,.\,a\,\varrho/2} = \frac{\Sigma}{4\,\lambda^2}\,\frac{\overline{P}^2}{P_a^2} = \frac{\Sigma}{\lambda^2}. \tag{20}$$

Dieses (an sich wohlbekannte) Resultat wird denjenigen überraschen, der annimmt, daß bei einer gegen die Wellenlänge großen ebenen Kolbenmembran auf beliebig weite Entfernungen hin das von der Membran entsandte akustische Spektrum dieselbe relative Zusammensetzung besitzen muß, wie die unmittelbar über der Membran ausgestrahlte Energie, die ja für jede Frequenz $U_e^2\,\Sigma$ proportional ist. Statt dessen finden wir in großer Entfernung eine Frequenzverzerrung gegenüber dem unmittelbar über der Kolbenmembran wirksamen Schallbilde im Verhältnis Σ/λ^2, also eine Unterdrückung der tiefen, eine Bevorzugung der hohen Frequenzen. Die genauere Erklärung für dieses Verhalten findet man, wenn man K_e für etwas gegen die Normale geneigte Richtungen studiert; je

[1]) Die Entfernung muß groß gegen r_0^2/l sein.

kleiner die Wellenlänge im Verhältnis zum Membrandurchmesser, bei desto kleinerem Winkel tritt das erste Interferenzminimum von $\overline{P}$ (und damit von K_e) und sodann der schnelle Abfall zu kleinen Werten auf. Der Schall wird also auf einen desto kleineren Winkelbereich konzentriert, je kleiner die Wellenlänge ist.

c) Die verhältnismäßig einfache Berechnung von $\overline{P}$ für schräg auftreffende quasiebene Wellen ermöglicht bei ganz beliebigen Dimensionen der Kolbenmembran im Verhältnis zur Wellenlänge eine ziemlich einfache Ermittlung der in verschiedenen Richtungen ins Unendliche emittierten Winkelintensität und damit eine andere Ableitung dieser Resultate als die von Rayleigh gegebene. Durch Integration über die Halbkugel gelangt man auf diese Weise auch zu einer neuen Berechnung der Reibungs- (Strahlungs-) Hemmung, die die Kolbenmembran durch den abgestrahlten Schall erfährt. Die Blindkomponente der Hemmung ist allerdings auf diesem Wege nicht zu ermitteln.

14. Ein drittes Beispiel soll die Anwendbarkeit der Formeln (5) und (17a) für Membranen mit räumlich verschiedener Größe ihrer normal zur Oberfläche gerichteten Geschwindigkeitsamplitude dartun. Es schließt sich praktisch unmittelbar an das soeben gefundene Resultat der frequenzverzerrenden Fernwirkung einer gegen die Wellenlänge nicht kleinen flachen Kolbenmembran an.

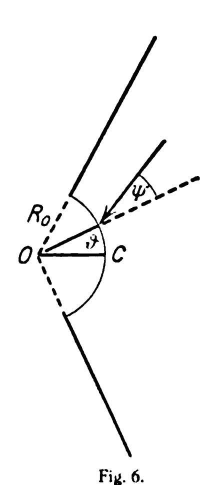


Fig. 6.

Man wird diese Frequenzverzerrung dadurch zu vermeiden versuchen, daß man die Anordnung dem Falle des konischen Trichters anähnelt, der ja bei genügend großer Mündungsfläche innerhalb eines größeren Winkelbereiches das relative Verhältnis aller Teilintensitäten auf beliebig große Entfernungen beizubehalten gestattet. Bei großen Membranen muß allerdings die Membranoberfläche in diesem Falle selbst eine der Kugelflächen des Trichters sein, der einen großen räumlichen Winkel (im Grenzfall 2π) einschließen möge (Fig. 6). Ferner muß diese Kugel in allen Teilen gleichmäßig pulsieren, d. h. ihre Radialkomponente muß überall dieselbe sein. Das läßt sich durch starre Membranen nicht realisieren. Es erhebt sich daher die Frage, wie weit die Emissionseigenschaften des Gebildes geändert werden, wenn statt dessen die die Membran bildende starre Teilkugelfläche in Richtung der Trichterachse hin und her bewegt wird.

Diese Frage läuft nach (5) und (17a) darauf hinaus, wie F geändert wird, wenn die Bewegung der Kugelmembran in der angenommenen Weise abgeändert wird. Als Bezugspunkt auf der Membran wählen wir den Frontalpunkt C. Dann ist die Amplitude der Normalgeschwindigkeit an jedem Punkt der Oberfläche bei einfach hin und her gehender Bewegung der Kugel gegeben durch $U = U_0 \cos \vartheta$, wenn ϑ der Winkel des Kugelradius mit der Trichterachse für den betreffenden Punkt ist.

Nach (17) und (17a) kommt es also darauf an, wie sich die beiden Integrale

$$\int_M \mu \, d\sigma \quad \text{und} \quad \int_M \mu \cos \vartheta \, d\sigma$$

zueinander verhalten.

Für kleine Membran-(Kugel-)Flächen ist μ längs der Membran als konstant anzunehmen und die beiden Integrale unterscheiden sich nur um einen von der Wellenlänge unabhängigen Faktor.

Für Membranflächen, die groß gegen die Wellenlänge sind, kann die von einer auftreffenden Welle (Richtung γ mit der Achse) erzeugte Druckverteilung längs der Oberfläche, die durch μ bestimmt und von der Bewegungsart der Membran unabhängig ist, aus dem Reflexionsgesetz an ebenen Flächen berechnet werden. Man erhält durch einfache Ausrechnung, bis auf einen komplexen Faktor,

$$\mu \sim \frac{1 + \cos \psi}{2} e^{i R_0 / l \cdot (1 - \cos \psi)},$$

wobei ψ den Winkel zwischen dem variablen Radiusvektor der Kugeloberfläche und der Richtung der auffallenden Welle bedeutet.

Die beiden Integrale werden so zu Zonenintegralen[1]), die, falls $R_0 \gg l$ ist, nur in der Nähe von $\psi = 0$ wirksame Beiträge erhalten. Innerhalb kleiner Winkel ψ kann aber $\cos \vartheta$ merklich als konstant angesehen werden, so daß die beiden Integrale sich nur durch den konstanten Faktor $\cos \vartheta$, aber nicht durch ihre Wellenlängenabhängigkeit unterscheiden. Die oszillierende Membrankugelfläche unterscheidet sich also für $R_0 \gg l$ in ihrer Emissionswirkung von der pulsierenden nur dadurch, daß sie noch eine allmähliche Verminderung der Intensität von der Frontalrichtung nach den Seiten hin ergibt. Für eine oszillierende Halbkugel mit gegen die Wellenlänge großem Radius würde das zugleich

[1]) Die enge Beziehung zum Huygens-Kirchhoffschen Verfahren liegt auf der Hand. Wie der Fall der gegen die Wellenlänge kleinen Membran zeigt, erstreckt sich unsere Methode jedoch auch auf Gebiete, in denen die Randwertdarstellung versagt.

bedeuten, daß der „Trichter" (in diesem Falle die starre Ebene) für die Ausbreitung keine merkliche Rolle mehr spielt.

So ist also weder bei hohen noch bei tiefen Frequenzen eine ins Gewicht fallende Änderung der untersuchten Integrale und damit der Emissionseigenschaften der oszillierenden gegen die pulsierende Teilkugel mit Trichterberandung zu erwarten; dasselbe dürfen wir wohl auch für das mittlere Gebiet annehmen. Damit wäre aber eine prinzipiell für größere Entfernungen und vor allem für größere Winkel brauchbare Form der Großflächenmembran gegeben.

III. Elektroakustische Anwendungen.

15. Wir wollen jetzt die allgemeine energetische Form (11) des Tiefempfangsgesetzes dazu benutzen, um aus dem rechnerisch ermittelten Sendewirkungsgrad eines elektrischen Trichterlautsprechers sein Verhalten als Empfänger in quantitativ vollständiger Weise zu bestimmen.

Gegeben sei ein umkehrbarer [1]) Lautsprecher Ls, der an einen Stromkreis Q mit der Wattkomponente Z_i seines inneren Widerstandes nach Art der Fig. 7 angeschlossen sei; der Einfachheit halber nehmen wir an, ohne Übertrager. Q sei entweder die Anodenseite eines mit dem wiederzugebenden Wechselstrom gespeisten Verstärkerrohres oder der Detektor einer Empfangsanlage. Bekannt sei der totale elektrisch-akustische Wirkungsgrad η der Anordnung, d. h. das Verhältnis der (bei einer bestimmten Frequenz) im ganzen akustisch abgestrahlten Leistung zu der von dem Generator Q bei der betreffenden Wechsel-EMK maximal abgebbaren Leistung. Gefragt wird nach dem Verhältnis V_a/P_a der an den Enden von Q auftretenden Spannungsamplitude im Verhältnis zu der freien Druckamplitude P_a einer auftreffenden Quasikugelwelle; dieses Verhältnis bestimmt die Empfangswirksamkeit des Apparates und muß für den idealen Apparat frequenzunabhängig sein [2]).

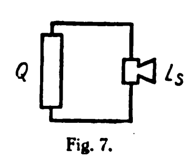


Fig. 7.

Die Beantwortung der gestellten Frage ergibt sich ohne weiteres aus Gleichung (11). $\mathfrak{a}$ ist hier durch das Verhältnis der in Q absorbierten Leistung $J_a^2/2 \,.\, Z_i$ zu der Winkelintensität K_a der auftreffenden Kugel-

[1]) D. h. der Apparat soll keine lokale Energiequelle enthalten, wie etwa das Kohlemikrophon oder ein Druckluftlautsprecher.

[2]) Vgl. die Vorträge über Elektroakustik des Verfassers in der Sammlung der Hertzvorträge über die wissenschaftlichen Grundlagen des Rundfunks (erscheint 1926).

welle definiert. J_a spielt die Rolle der Empfangsgeschwindigkeit U_a (vgl. § 9). Wird statt nach L_a oder J_a nach der Klemmspannung $V_a = J_a |\mathfrak{Z}_i|$ gefragt ($\mathfrak{Z}_i$ gesamte Impedanz des Apparates Q), und nach dem Verhältnis dieser Größe zu dem Drucke P_a (in Fällen, wo dieser Druck durch K_a und R eindeutig bestimmt ist), so ist, wegen

$$\frac{V_a}{P_a} = \frac{J_a |\mathfrak{Z}_i|}{\sqrt{K_a/R} \cdot \sqrt{2\, a\, \varrho}} = \frac{R \cdot |\mathfrak{Z}_i| \cdot \sqrt{2/Z_i}}{\sqrt{2\, a\, \varrho}} \cdot \sqrt{a}$$

nach Gleichung (11):

$$\frac{V_a}{P_a} = \frac{\lambda}{\sqrt{a\, \varrho}} \cdot \sqrt{\frac{|\mathfrak{Z}_i|^2}{Z_i}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \cdot \sqrt{\eta}. \tag{21}$$

Als Beispiel werde der Empfangswirkungsgrad eines Bandlautsprechers mit 3 m langem Trichter bestimmt, dessen Sendewirkungsgrad zwischen den Kreisfrequenzen $\omega_1 = 200$ und $\omega_2 = 50\,000$ unter folgenden

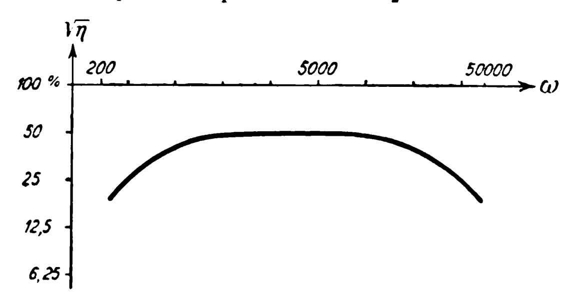


Fig. 8.

Annahmen berechnet wurde[1]): Band 10×1 cm, Dicke 10 μ Al, Anpassungswiderstand $Z_i = 0{,}054$, Phasenwiderstand 0, also $|\mathfrak{Z}_i| = Z_i$, Magnetfeld 10 000 Gauß, Trichter 3 m lang, Austrittsöffnung 100×100 cm (resultierender Divergenzradius demnach 10 cm, räumlicher Winkel Ω_T nahe $= {}^1/_{10}$). Der lineare Sendewirkungsgrad $\sqrt{\eta}$ dieses Apparates ist in Fig. 8 in doppelt logarithmischer Skala (je ein Skalenteil eine Oktave) dargestellt. In dem Verhältnis V_a/P_a in (21) ist, wenn man V_a in Volt, $\mathfrak{Z}$ in Ohm rechnen will, die rechte Seite noch mit der Wurzel des Umrechnungsfaktors von Ergsekunden in Watt, also mit $10^{7/2}$ zu dividieren; man erhält, unter Einsetzung der Daten und Einführung von $2\pi a/\omega$ statt λ, für eine Quasikugelwelle, deren Zentrum in der in § 13 definierten Mittelzone des von dem Trichter beherrschten Raumes zu liegen scheint,

$$V_a/P_a = 2{,}47/\omega \cdot \sqrt{\eta}\ \text{Volt pro dyn/cm}^2. \tag{21 a}$$

---

[1]) Elektroakustik, a. a. O., Fig. 17a und b.

In Fig. 9 ist dieses Verhältnis ebenfalls in doppelt logarithmischem Maßstab gegen ω aufgetragen. Die Kurve ist eine außerordentlich sprechende Illustration des Tiefempfangsgesetzes.

Um einen Maßstab für die Beurteilung der mit diesem Apparat erreichten Absolutwerte von V_a/P_a zu geben, ist noch derjenige Wert anzugeben, der, bei dem gleichen (frequenzunabhängigen) Konzentrationswinkel Ω_T, das absolute Optimum von V_a/P_a darstellt, und zwar unter der Zusatzbedingung, daß V_a/P_a in dem ganzen Gebiet zwischen $\omega = 200$ und $50\,000$ frequenzunabhängig sein soll. Dieses absolute Optimum ist bei phasenlosem und frequenzunabhängigem Z_i etwa durch den Wert $V_a/P_a = 2^{14,3}$ gegeben, der sich nach (21) oder (21 a) für $\omega = \omega_2$ und $\eta = 1$ ergibt. [Auch die direkte Anwendung von (12) oder (12 a), § 10, würde zu demselben Ergebnis führen.] Man sieht, daß bei der höchsten Frequenz das erreichte Empfangsverhältnis etwa eine Zehnerpotenz unter dem absoluten Optimum liegt, bei tieferen Frequenzen jedoch, da nicht für Frequenzunabhängigkeit gesorgt ist, diesen Wert wesentlich übersteigt.

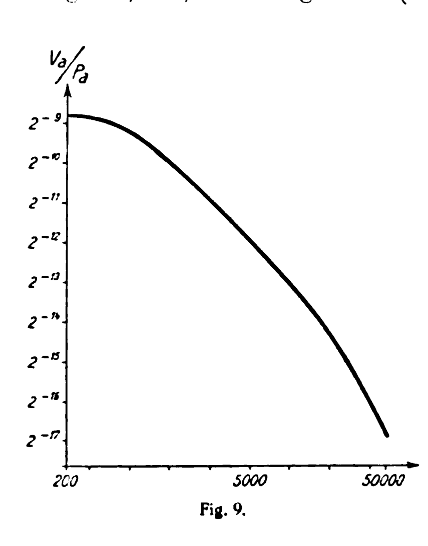


Fig. 9.

16. Praktisch schließt sich hier sofort die Frage an, wie ein derartiger stark frequenzabhängiger Empfangswirkungsgrad, ohne Änderung des Apparates selbst, in einen frequenzunabhängigen umgewandelt werden kann. Offenbar ist das nur durch Veränderung von Q möglich, womit, nach der Definition von η, zugleich η verändert wird. Man wird also hier auf eine Beziehung für den Empfangswirkungsgrad zurückgreifen, die von den Eigenschaften des benutzten Apparates A (bzw. Ls) nur diejenigen enthält, die von dem angelegten Stromkreis unabhängig sind. Solche Beziehungen haben wir in den Gleichungen (9 a) und (9 b) in § 9. Unter V_a haben wir hier die Amplitude F_a des durch die Trennungsstellen von Ls und Q hindurchfließenden Stromes zu verstehen; F_a ist die elektromotorische Kraft E_a in dem durch Ls und Q geschlossenen Stromkreis, $\mathfrak{W}_{,,}$ und $|\mathfrak{W}|$ sind elektrische Scheinwiderstände. Wir teilen diese (komplexen) Scheinwiderstände in die Ruhwiderstände $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{Z}_{,,}$

die in den beiden Apparaten Q und Ls wirksam sind, wenn jede Bewegung verhindert wird, und in den in Ls auftretenden Bewegungswiderstand $\mathfrak{R}$, der den durch die Bewegung der Membran induzierten zusätzlichen Scheinwiderstand bedeutet. Der Nutzwiderstand ist dann offenbar ein Teil $\mathfrak{R}_n$ der Wattkomponente von $\mathfrak{R}$; $\mathfrak{R}_n$, $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{Z}_i$ sind die Größen, die man zur Bestimmung des Sendewirkungsgrades theoretisch oder experimentell zu ermitteln hat; nur wenn diese Größen bekannt sind, können die Eigenschaften des Apparates, für Emission, als durchforscht gelten.

Indem man wieder $V_a = J_a |\mathfrak{Z}_i|$ setzt, $\mathfrak{W}_n$ und $|\mathfrak{W}|$ in der angegebenen Weise ausdrückt, und $\sqrt{K_a}$ in derselben Weise wie oben durch $P_a\, R/\sqrt{2\, a\, \varrho}$ ersetzt, erhält man aus Gleichung (9b):

$$V_a/P_a = 2\,\lambda/\sqrt{a\,\varrho}\,.\,1/\sqrt{\Omega}\,.\,\sqrt{\mathfrak{R}_n}\,\frac{|\mathfrak{Z}_i|}{|\mathfrak{Z}+\mathfrak{Z}_i+\mathfrak{R}|}\,. \tag{22}$$

Man sieht, daß eine Frequenzunabhängigkeit von V_a/P_a dadurch erreicht werden kann, daß $\mathfrak{R}_n$ frequenzunabhängig (und zweckmäßig möglichst groß gegen die anderen Scheinwiderstände von Ls) gewählt wird, während der letzte Widerstandsbruch einen Frequenzgang proportional $1/\lambda$, d. h. proportional ω zeigt. Man erreicht das z. B., indem man $\mathfrak{Z}_i$ rein induktiv ausbildet und klein gegen den merklich frequenzunabhängig zu wählenden Widerstand $\mathfrak{Z}+\mathfrak{R}$ macht.

Diese Lösung ist auch bei dem im vorigen Paragraphen herangezogenen Beispiel des Bandlautsprechers anwendbar, da hier $\mathfrak{R}_n$ in erster Näherung frequenzunabhängig ist.

Offenbar handelt es sich dabei um einen speziellen Fall einer elektrischen Kompensation eines Frequenzganges; prinzipiell könnte diese Kompensation ebensogut in einem später folgenden Kreise der ganzen elektrischen Anordnung, z. B. zwischen zwei Verstärkerröhren, vorgenommen werden. Sobald die Behandlung des Lautsprecher-Stromkreises durch Einführung frequenzabhängiger elektrischer Scheinwiderstände als möglich erkannt ist, unterscheidet sich ja in elektrischer Beziehung der direkt mit dem Apparat in Verbindung stehende Stromkreis nur allenfalls durch besondere Frequenzabhängigkeiten seiner Scheinwiderstände $\mathfrak{R}$ von irgend einem anderen Stromkreis der Anordnung.

17. Gewöhnlich arbeitet ein elektroakustischer Empfangsapparat in der modernen Technik auf das Gitter einer Glühkathoden-Verstärkerröhre. Die zu lösende elektroakustische Aufgabe besteht dann darin, bei gegebener freier Druckamplitude P_a der auftreffenden Welle das Verhältnis V_G/P_a möglichst frequenzunabhängig und dabei möglichst groß zu machen; V_G sei die Spannungsamplitude zwischen Gitter und Kathode der Ver-

stärkerröhre. Bei den Glühkathodenröhren mit negativer Gittervorspannung ist hierbei der Scheinwiderstand zwischen Gitter und Kathode ein überwiegend kapazitiver vom Betrag $1/\omega C_G$. [C_G Kapazität zwischen Gitter und Kathode [1]), den Zuleitungen und den Sekundärenden des eventuell benutzten Übertragers].

Die in § 16 gefundene Anordnung, welche mit dem als Beispiel herangezogenen Lautsprechertyp ein frequenzunabhängiges Verhältnis V_a/P_a ergibt, läßt sich zur Lösung dieser Aufgabe ohne weiteres benutzen. Man verwendet nur anstatt der Drossel einen Übertrager mit der gleichen Primärinduktivität; die Forderung der „möglichst großen“ Spannungsamplitude wird dadurch erfüllt, daß man zur Sekundärseite gerade in einem solchen Verhältnis p hinauftransformiert, daß der Übertrager auf der Primärseite noch bei allen Frequenzen als praktisch unbelastet erscheint.

18. Allgemeiner ist jedoch folgende Frage, deren Beantwortung notwendig zu sein scheint, wenn man für die in der modernen elektroakustischen Technik bisher erreichten Resultate überhaupt einen quantitativen Beurteilungsstandard haben will. P_a ist eine nur für die ankommende Welle, nicht für den benutzten Apparat kennzeichnende Größe; C_G (in der angegebenen Bedeutung) ist nur eine Eigenschaft der Verstärkerröhre oder Verstärkerschaltung. Man wird fragen müssen: Gibt es für die an einer solchen Kapazität unter der Wirkung einer auftreffenden Welle erzeugten Spannungsamplitude V_G irgend ein angebbares absolutes Optimum, und wenn ja, wie hängt es von C_G und der Frequenz ab?

Man sieht sofort, daß, wenn es sich nur um die Aufnahme einer bestimmten Frequenz handelt, keine angebbaren Grenzen für V_G existieren, da es bei Benutzung genügend ungedämpfter und passend gekoppelter Schwingungskreise möglich ist, mit einer beliebigen Wechsel-EMK, die durch P_a erregt wird, die Spannungsschwankungen V_G an dem Kondensator C_G beliebig hoch zu treiben. Es hat also hier nur die Frage nach dem ohne Benutzung von Resonanzwirkungen erreichbaren Optimum einen Sinn. Da man bei gleichmäßiger Berücksichtigung eines größeren Frequenzgebietes auf Resonanzwirkungen verzichten muß, handelt es sich hierbei zugleich um die Frage der optimalen Empfangsgüte, welche die Bedingung erfüllen soll, in einem größeren gegebenen Frequenzgebiet von der Frequenz unabhängig zu sein.

---

[1]) Falls keine Neutrodyn-Entkopplung verwendet wird, kommt hier noch eine unter Umständen große „dynamische Kapazität“ zwischen Gitter und Anode in Frage.



Zur Diskussion dieser Frage wird man zweckmäßig sogleich den Gitterkreis der Verstärkerröhre als das Einkoordinatensystem ansehen, auf das die auftreffende Welle beim Empfang wirkt. Der Unterschied gegenüber einem ohne Übertrager an den Apparat angeschlossenen Stromkreis besteht dann nur darin, daß die Scheinwiderstände $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{R}$ andere Werte erhalten; im einfachsten Falle eines idealen Übertragers erscheinen sie z. B. im Verhältnis p^2 gegenüber dem Apparatstromkreis vergrößert, wenn im Verhältnis $1:p$ zum Gitter hinauftransformiert worden ist.

Mit Berücksichtigung dieser neuen Bedeutung von $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{R}$ kann zur Beantwortung der gestellten Frage ohne weiteres Gleichung (22) des § 16 dienen, in der jetzt unter V_a die Gitterspannungsamplitude V_G zu verstehen ist. $\mathfrak{Z}_i$ ist, da keine Resonanzwirkungen verwendet werden sollen, $= j/\omega C_G$ zu setzen $[j = \sqrt{-1}]$. Die Aufgabe läuft dann darauf hinaus, anzugeben, welche Werte von $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{Z}$ den Ausdruck (22) zu einem Optimum machen und wie der Wert dieses Optimums für eine gegebene Frequenz ist.

Man erkennt ohne weiteres, daß der Ausdruck (22) dann am größten wird, wenn $\mathfrak{Z}$ und der Phasenanteil von $\mathfrak{R}$ gegen die übrigen Widerstände verschwindet. Ferner muß auch der Dämpfungsanteil von $\mathfrak{R}$ verschwinden: $\mathfrak{R}_d = 0$, $\mathfrak{R}_n = \mathfrak{R}_w$[1]). Dann reduziert sich das von den Scheinwiderständen abhängige Glied in (22) auf:

$$1/\sqrt{\mathfrak{R}_n/\mathfrak{Z}_{i\,ph} + \mathfrak{Z}_{i\,ph}/\mathfrak{R}_n} \qquad [\mathfrak{Z}_{i\,ph} = 1/\omega C_G],$$

was für $\mathfrak{Z}_{i\,ph} = \mathfrak{R}_n$ seinen maximalen Wert $1/\sqrt{2}$ ergibt. Die Forderung $\mathfrak{R}_n = \mathfrak{Z}_{i\,ph}$ wird erfüllt, indem man mit Hilfe eines verlustlosen Übertragers, dessen Induktanzen $\omega \mathfrak{L}$ auf Sekundär- und Primärseite groß gegen die sonstigen Scheinwiderstände der Kreise sind, den primären Scheinwiderstand $(\mathfrak{R}_n)_{pr}$ des Apparats hinauftransformiert:

$$\mathfrak{R}_n = p^2 (\mathfrak{R}_n)_{pr} = \mathfrak{Z}_{i\,ph}$$

für die betreffende Frequenz. Ruh- und Phasenwiderstände des Apparats müssen nach dem Obigen gegen den Nutzwiderstand $\mathfrak{R}_n$ verschwinden.

Da günstigere Werte für V_G als der so erhaltene nicht denkbar sind, ergibt sich durch Einsetzen in (22) für jede Frequenz ω, bei Verzicht auf Resonanzwirkungen, die Bedingung:

$$V_G/P_\varrho \leqq \frac{\sqrt{2\lambda}}{\sqrt{a\varrho}} \cdot 1/\sqrt{\Omega} \,.\, 1/\sqrt{\omega C_G} = \sqrt{8\pi^2 a/\varrho} \,.\, 1/\sqrt{\Omega} \,.\, 1/\sqrt{C_G} \,.\, 1/\omega^{3/2}. \quad (23)$$

[1]) Der Index w bedeutet die Wattkomponente, der Index ph die Phasenkomponente des betreffenden Widerstandes.

Diese Beziehung enthält das interessante Gesetz, daß bei einem elektroakustischen Empfangsapparat, der (ohne Relaiswirkung) auf einen Kondensator arbeitet, das günstigste Empfangsverhältnis V_G/P_a für die verschiedenen Frequenzen verschieden ist und proportional der $^3/_2$ten Potenz der Frequenz abnimmt. Ohne weiteres ergibt sich daraus, daß für einen Apparat, der in einem bestimmten Frequenzgebiet ein unabhängiges Empfangsverhältnis V_G/P_a haben soll, die absolute Grenze für den günstigsten Wert dieses Verhältnisses durch den Wert gegeben ist, den dieses Verhältnis für die höchste wiederzugebende Frequenz ω_2 annimmt. Mit Einsetzen von den Werten a und ϱ für Luft, $a = 3{,}43 \,.\, 10^4$ cm, $\varrho = 1{,}2 \,.\, 10^{-3}$ g, ergibt sich numerisch:

$$V_G/P_a = \frac{17\,500}{\omega_2^{3/2}} \cdot 1/\sqrt{\Omega} \cdot 1/\sqrt{C_G} \text{ (Empfang in Luft)}, \tag{23a}$$

wobei V_G und C_G in elektrostatischen Einheiten zu rechnen sind.

Für $\omega_2 = 50\,000$ und eine Gitterkapazität $C_G = 40$ cm wird diese Grenze gleich $6{,}1 \,.\, 10^{-4}/\sqrt{\Omega}$ elst. Einheiten $= 183/\sqrt{\Omega}$ Millivolt pro dyn/cm². Für eine Reihe verschiedener Mikrophontypen habe ich kürzlich das Verhältnis V_G/P_a unter der Annahme, daß Frequenzunabhängigkeit bis $\omega_2 = 50\,000$ gefordert wird und daß keine Trichterwirkungen verwendet werden, berechnet[1]). An Stelle des Optimalwertes bei fehlender Richtwirkung ($\Omega = 4\pi$), $183/\sqrt{4\pi} = 52$ mV ergeben sich folgende Werte: Elektrostatisches Mikrophon nach Sandeman[2]): 1,8 mV, Bandmikrophon im Magnetfeld von 2000 Gauß: 1,3 mV, Flachspulenmikrophon (desgl.): 0,4 mV. Man sieht hieraus, daß auch ohne Zuhilfenahme einer Richtwirkung noch wesentliche Steigerungen der Empfindlichkeit prinzipiell möglich sind. Kohlemikrophone können natürlich eine größere Empfindlichkeit haben; für ein auf $\omega_2 = 50\,000$ abgestimmtes Kohlemikrophon berechne ich V_G/P_a zu etwa 100 mV/Dyn/cm².

Verbesserungen der Empfangsgüte durch Trichterwirkung ($\Omega \ll 4\pi$) werden unter geeigneten Empfangsbedingungen (stark absorbierende Wände im Aufnahmeraum) bis zu etwa $\Omega = \frac{1}{2}$ möglich sein, wodurch sich das Güteoptimum unter den angenommenen Verhältnissen auf 260 mV verbessern würde[3]). Falls im Aufnahmeraum mehrfache Wandreflexionen

---

[1]) Elektroakustik, a. a. O.

[2]) Wireless W. a. Radio Rev. 1924, S. 785. Über die Betriebssicherheit dieser in den Abmessungen etwas diffizilen Type fehlen mir allerdings Unterlagen.

[3]) Es ist vielleicht noch von Interesse, zu bemerken, daß bei dem Beispiel des umgekehrten Lautsprechers, wo allerdings eine für Aufnahmezwecke zu große Richtwirkung $\Omega = {}^1/_{10}$ vorhanden ist, ein Verhältnis $V_G/P_a = 23$ mV/Dyn/cm²

vorkommen können, wird die Trichterwirkung jedoch wesentlich reduziert, weil jetzt seitlich auftreffende Schallwellen in Frage kommen, deren Wirkung durch den Trichter verschlechtert wird. Ist die Richtung der Schallwellen in der Umgebung des Mikrophons im Mittel gleichmäßig über alle Richtungen des Raumes verteilt, und können diese Wellen als inkohärent angesehen werden, so wird offenbar anstatt mit einem bestimmten richtungsabhängigen Wert Ω beim Empfang mit einem mittleren Wert $\overline{\Omega}$ zu rechnen sein, der, unabhängig von der Trichterwirkung, $= 4\pi$ sein wird[1]).

19. Die bisher aufgestellten elektroakustischen Beziehungen zeichnen sich insofern durch eine sehr allgemeine Anwendbarkeit aus, als sie über den Charakter des mechanischen Systems (der Membran und der mit ihr bewegten Teile) gar keine über die allgemeinen Voraussetzungen des Reziprozitätstheorems hinausgehenden Annahmen enthalten. Wichtig ist besonders, daß diese Beziehungen auch dann gelten, wenn das Membransystem verschiedene oder unendlich viel Freiheitsgrade besitzt; die Membran könnte z. B. eine schlaff gespannte Haut sein, die von einer Stelle oder einem Bereich aus durch elektrische Kräfte der betrachteten Periode in Bewegung gesetzt wird. Auch das elektrische System, das in dem betreffenden Apparat die wirkenden Kräfte ausübt oder elektrische Wirkungen empfängt, braucht keine von vornherein vorgeschriebenen Strombahnen zu haben, sondern es kann in den Metallmassen des Apparats eine beliebige Verteilung der direkt oder durch Induktion erzeugten Ströme, gegenenfalls in Abhängigkeit von der Bewegungsart der Membran, angenommen werden. Notwendig ist nur, daß in dem an den Apparat angeschlossenen Stromkreis alles durch eine einzige Stromamplitude vollkommen bestimmt ist und daß, bei Sendung, die in diesem Stromkreis auftretende EMK bei gegebener Periode auch nur eine Art von Stromverteilung hervorzubringen vermag. Gilt das, so ist für das betrachtete elektrische System die Einkoordinatenvoraussetzung des Reziprozitätstheorems erfüllt, die Emission ist eindeutig durch die in dem angeschlossenen Stromkreis auftretende Wechsel-EMK gegeben, und die bei Empfang auftretenden Ströme und Spannungen in dem angeschlossenen

errechnet wird, falls durch rein induktive Ausgestaltung des Stromkreises (in diesem Falle der Primärseite des Übertragers) für Frequenzunabhängigkeit gesorgt wird.

[1]) Dieser Fall der gleichzeitigen Absorption aus verschiedenen Richtungen, den wir hier nur erwähnen können, wird bei den statistischen Anwendungen des Tiefempfangsgesetzes (Ann. d. Phys.) ausführlicher diskutiert.

Stromkreis sind durch die aufgestellten Beziehungen eindeutig mit den Emissionseigenschaften und K_a oder P_a verknüpft.

Für das Verständnis dieser Beziehungen und ihres Zusammenhangs mit den rein akustischen Tiefempfangsgesetzen des zweiten Abschnitts wird es indessen von Vorteil sein, wenn wir zum Schlusse in mechanischer Beziehung die Voraussetzungen etwas einschränken und annehmen, daß das Membransystem bei gegebener Periode mechanisch nur eindeutig vorgeschriebene Zustände durchlaufen kann, also mechanisch ein Einkoordinatensystem darstellt. Unter dieser Annahme ist es nämlich möglich, das elektroakustische Tiefempfangsgesetz in einen rein akustischen und einen mechanisch-elektrischen Teil zu zerlegen und den charakteristischen Frequenzgang dieses Gesetzes auf rein akustische Verhältnisse zurückzuführen, während im mechanisch-elektrischen Teil nur noch symmetrische Reziprozitätsbeziehungen eine Rolle spielen.

Wir schreiben das elektroakustische Tiefempfangsgesetz in der linearen Form (8), die wir in der Abwandlung der Gleichung (9b) den allgemeinen Untersuchungen dieses Abschnitts (von § 17 an) zugrunde gelegt hatten:

$$J_a/\sqrt{K_a} = 4\,\lambda/R\,\sqrt{K_e}/E_e. \tag{24}$$

Mit dieser Form vergleichen wir die rein akustische Formulierung des Tiefempfangsgesetzes, die sich auf Gleichung (5) stützt und die wir zum Teil in Form der Gleichungen (16a) und (16b) unseren akustischen Untersuchungen zugrunde gelegt hatten:

$$F/\sqrt{K_a} = 4\,\lambda/R\,.\,\sqrt{K_e}/U_e. \tag{25}$$

Hier bedeutet, wenn die Membran sich nur so zu bewegen vermag, daß ihre Geschwindigkeit normal zur Oberfläche überall die gleiche ist, F die Amplitude der resultierenden Kraft auf die Membran unter der Wirkung der auffallenden Welle, falls die Membran starr festgehalten wird: U_e bedeutet die überall gleiche Normalgeschwindigkeit der Membran bei Sendung. Auf diesen Fall wollen wir uns hier beschränken, jedoch bemerken, daß die Betrachtung auch auf die allgemeineren in § 11 besprochenen Fälle ausgedehnt werden könnte.

Nun nehmen wir an, daß K_a in den Fällen der Gleichung (24) und (25) dasselbe sei und daß U_e und K_e in (25) dadurch zustande gekommen seien, daß die in (24) auftretende EMK auf das Membransystem wirke; wir schreiben unter dieser Voraussetzung U_a statt U_e. Dann ist auch K_e in beiden Fällen gleich; infolgedessen muß sein:

$$U_a/E_e = J_a/F_e, \tag{26}$$

wobei wir noch F_e statt F geschrieben haben, indem wir uns im Falle der Gleichung (25) die Membran losgelassen und mit der akustisch an ihr angreifenden Kraftamplitude F, gemäß ihren mechanischen und elektrischen Hemmungen in Bewegung versetzt denken. Diese Beziehung ist nun nichts anderes, als die allgemeine Reziprozitätsbeziehung der Gleichung (2 b), angewandt auf die Wechselwirkung zwischen dem mechanischen und elektrischen System, die in dem Apparat ineinandergreifen. Denn U_a bedeutet die Amplitude einer Geschwindigkeit, die unter der Wirkung einer in einem anderen System wirkenden „Kraft" E_e ($= G_e$) zustande kommt, während in dem elektrischen System keine besondere Kraft angreift. Offenbar ist es für die Gültigkeit von (26) irrelevant, daß die Kraft F_a dort unter der Wirkung einer von fern auftreffenden Welle zustande kommt; dieselbe Gleichung würde auch gelten, wenn eine mechanische Kraft irgendwelchen anderen Ursprungs an dem mechanischen System angriffe.

Es wäre also möglich gewesen, das elektroakustische Tiefempfangsgesetz (24) aus dem rein akustischen (25) durch nochmalige Benutzung des Reziprozitätstheorems [Gleichung (26)] abzuleiten, allerdings nur unter der Beschränkung auf mechanische Einkoordinatenmembransysteme.

20. Wir wollen unsere Überlegungen nicht abschließen, ohne eine weitere, anscheinend noch nicht bekannte allgemeine Folgerung aus dem Reziprozitätstheorem [in der Form (2)] hervorzuheben, die allerdings mit dem Tiefempfangsgesetz an sich nichts zu tun hat, sondern nur eine zu Gleichung (26) parallele Aussage über die Wechselbeziehungen zwischen den miteinander gekoppelten elektrischen und mechanischen Systemen darstellt, wie sie in den elektrischen Schallapparaten vorhanden sind.

Nach Gleichung (2) wird

$$F_a/J_e = E_a/U_e, \tag{27}$$

wobei F_a^1 die Kraftamplitude im Membransystem unter der Wirkung eines gegebenen Stromes J_e in dem betreffenden Apparat bedeutet, falls die Membran festgehalten wird; E_a dagegen bedeutet die durch Bewegung U_e der Membran in dem elektrischen System erzeugte EMK-Amplitude, falls kein Strom durch den elektrischen Kreis fließt. Soweit man die Kraft F_a und die EMK E_a von den sekundären Wirkungen, die bei dem „Loslassen" der betreffenden Systeme eintreten, unterscheiden kann, bleibt diese Beziehung wegen der Linearität aller Vorgänge selbstverständlich auch im allgemeinen Falle gültig, und F_a bedeutet dann ganz allgemein

die durch den Strom J_a hervorgerufene mechanische Kraft, während E_a die durch die Bewegung der Membran induzierte EMK bedeutet. Es ist nun als eine außerordentliche Vereinfachung aller elektrisch-mechanischen Überlegungen zu bewerten, daß nach Gleichung (27) diese doppelte Wechselwirkung zwischen mechanischem und elektrischem System nicht durch zwei verschiedene Apparateigenschaften bestimmt wird, sondern nur durch eine einzige; das Verhältnis F/J ist sowohl bei Sendung wie bei Empfang eine (im allgemeinen noch von der Frequenz abhängige) charakteristische Konstante des Apparates, die nach (27) denselben Wert hat wie das Verhältnis E/U:

$$F/J = E/U. \tag{28}$$

Diese Reziprozität der elektrisch-mechanischen Wirkungen erinnert an die Reziprozität der gegenseitigen Beeinflussungsfaktoren, die bei der Kopplung zweier elektrischer Kreise auftreten und die besonders in der Übertragertheorie eine Rolle spielt. Es ist darauf hinzuweisen, daß in der Tat die Theorie der ferromagnetischen Apparate (mit bewegten Eisenteilen) sowie der elektrodynamischen Apparate (mit bewegten Leitern), sowohl als Sender wie als Empfänger, in der neueren Literatur schon einmal nach dem elektrischen Schema zweier durch einen Übertrager gekoppelter rein elektrischer Kreise behandelt worden ist, und zwar in den bekannten Arbeiten von W. Hahnemann und H. Hecht, 1919 und 1920; der hier allgemein geführte Nachweis der Reziprozität aller elektrisch-mechanischen Wechselwirkungen (unter den oft hervorgehobenen Voraussetzungen) wird die von den genannten Autoren zur Rechtfertigung ihres Vorgehens vorgebrachten Überlegungen in wünschenswerter Weise ergänzen.

In den vollständig durchgerechneten Fällen, wie in dem Falle der ferromagnetischen und elektrodynamischen Apparate ohne Wirbelstromwirkungen hat sich natürlich die Gleichheit von E/U mit F/J jedesmal ergeben; man hat, speziell für ferromagnetische Apparate,

$$E/U = F/J = M,$$

wobei M die Änderung des magnetischen Induktionsflusses durch die Wechselstromspulen des Apparats pro Einheit der Membranverlagerung bedeutet [1]). Bedeutend schwieriger aber ist es, die Verhältnisse bei Mitwirkung von Wirbelströmen, wie sie in der Membran und den Polschuhen auftreten können, zu übersehen, und es scheint, daß die Gültigkeit der

[1]) Vgl. hierzu z. B. H. Poincaré, L'Éclair. Électr. **50**, 221 ff., 1907; ferner etwa das Handbuch der theoretischen Telegraphie von Breisig.



Reziprozitätsbeziehung (23) für diesen allgemeinen Fall bisher nicht hervorgehoben worden ist [1] [2]).

Bemerkenswert ist hierbei noch, daß das Verhältnis F/U bzw. E/J im allgemeinen nicht, wie bei den wirbelstromfreien Systemen, ein reelles, sondern (in der üblichen Ausdrucksweise) ein komplexes sein wird; nach der (bei unseren bisherigen Ausführungen nicht benutzten) Zusatzaussage des Rayleighschen Theorems ist aber die Phasenverschiebung, die zwischen F und J besteht, dieselbe, wie die zwischen E und U, das Verhältnis dieser Größen zueinander also eine komplexe, aber in beiden Fällen gleiche Größe $\mathfrak{M}$.

Daß die Beziehung (22) in derselben Weise auch für elektrostatische Lautsprecher und Mikrophone gilt, geht aus ihren allgemeinen Voraussetzungen hervor. Dieser Umstand erlaubt, die gesamte Theorie der elektrischen Sende- und Empfangsapparate, soweit sie sich durch linear arbeitende Einkoordinatensysteme darstellen lassen, auf eine formal vollkommen einheitliche und relativ einfache Basis zu bringen. Ich gedenke eine solche Darstellung an anderer Stelle zu bringen [3]).

Zusammenfassung.

Um den Zusammenhang zwischen Sende- und Empfangswirkung eines strahlenden Apparates ohne nähere Beziehung auf die Art des zustrahlenden Gebildes angeben zu können, werden die Rayleighschen Reziprozitätsbeziehungen auf die Wechselwirkung des strahlenden Apparates mit einem akustischen Typenstrahler angewandt, durch dessen Wirksamkeit eine auf den Apparat auftreffende Quasikugelwelle entstanden gedacht werden kann. Es ergeben sich so Beziehungen zwischen den für die Empfangs- und Sendeeigenschaften des Apparates charakteristischen Größen, welche stets nach tieferen Frequenzen hin eine Zunahme des (in verschiedenster Weise definierten) Empfangsvermögens

---

[1]) Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Beziehung ist, daß alle Bewegungs- und Stromamplituden so klein sind, daß die Wechselwirkungen zwischen den durch die Bewegung induzierten Wirbelströmen in der Membran und in den Polschuhen von höherer Ordnung klein sind, als alle Wechselwirkungen zwischen den induzierten Effekten und dem magnetostatischen Felde. Andernfalls würde nicht mehr Linearität bestehen. Ebenso fallen die Hystereseerscheinungen nicht unter diesen Satz.

[2]) Der Versuch, diese Beziehungen aus dem Energieprinzip abzuleiten, stößt bei Zulassung von Wirbelstromkreisen auf Schwierigkeiten.

[3]) Artikel „Lautsprecher-Theorie“ im „Handwörterbuch des elektrischen Fernmeldewesens“. (Ersch. 1926).

gegenüber dem Sendevermögen liefern, und zwar derart, daß das Empfangsvermögen energetisch proportional dem Wellenlängenquadrat, linear proportional der Wellenlänge gegenüber dem Sendevermögen nach tieferen Frequenzen hin zunimmt. Es wird gezeigt, wie diese „Tiefempfangsgesetze“ bei einer Reihe von akustischen und elektroakustischen Strahlungsproblemen die Empfangswirkung in bequemster Weise auf die Sendewirkung zurückzuführen gestatten.

1. Wird von einem akustischen oder elektroakustischen Apparat eine rein periodische Quasikugelwelle empfangen, so läßt sich die Wirkung dieser Welle auf irgend eine innere „Koordinate“ des Apparates zunächst durch eine an dieser Koordinate unter dem Einfluß der ankommenden Welle angreifende „Kraft“ (Empfangskraft) ausdrücken. Das Tiefempfangsgesetz sagt hier aus, daß diese Empfangskraft zu der (linear gerechneten) Winkelintensität der auftreffenden Welle in einem Verhältnis steht, welches sich aus den Emissionseigenschaften des Apparates bei bloßer Erregung der betreffenden Koordinate bestimmen läßt, und zwar so, daß dieses Empfangskraftverhältnis nach tiefen Frequenzen hin proportional der Wellenlänge gegenüber dem Emissions-Geschwindigkeitsverhältnis zunimmt, letzteres definiert als Verhältnis der an dem scheinbaren Ausgangspunkt der Quasikugelwelle bei Emission erzeugten Druckamplitude oder linearen Strahlungsintensität zu der die Emission veranlassenden Geschwindigkeit der betreffenden Koordinate (§ 2, 3, 7). Der Begriff der Quasikugelwelle und damit das Anwendungsbereich dieses und der weiteren Gesetze werden an typischen Problemen der Akustik erläutert (§ 4 bis 6). Neue Formen des linearen Tiefempfangsgesetzes ergeben sich, wenn man die „Widerstände“ einführt, die bei Empfang und Sendung der Bewegung der betreffenden „Koordinate“ entgegenstehen; man gelangt so (oder auch direkt mit Hilfe einer anderen Form des Reziprozitätstheorems) zu der Empfangsgeschwindigkeitsformulierung des Gesetzes, in welcher die Empfangs*geschwindigkeit* und die Sende*kraft* auftritt. Weitere Umformungen gestatten, die Empfangskraft und Empfangsgeschwindigkeit bei gegebener Intensität der betreffenden Welle zu berechnen, wenn nichts bekannt ist als die Strahlungs- und sonstigen Widerstände für die betreffende Koordinate sowie die Richtungsverteilung der emittierten Strahlung (§ 8). Formal wesentlich einfacher ist jedoch die energetische Einkleidung des Tiefempfangsgesetzes, in der das energetische Absorptionsvermögen als Verhältnis der von der betreffenden Koordinate aufgenommenen Leistung zur pro Winkel- oder Flächeneinheit zugestrahlten Leistung definiert wird.

während das Emissionsvermögen auf eine maximal bei gegebener Kraftamplitude von der betreffenden Koordinate an die Umgebung übertragbare Leistung bezogen wird. Es zeigt sich, daß hier das Absorptionsvermögen, wenn man es auf die pro Wellenlängenquadrat zugestrahlte Leistung bezieht, einfach gleich dem Emissionsvermögen für die Richtung der ankommenden Wellen (pro Winkeleinheit) wird. Aus der absoluten Begrenzung des totalen Emissionsvermögens auf den Wert 1 folgt für das Absorptionsvermögen auf diese Weise ebenfalls eine obere Grenze, die nur noch von der Richtwirkung des Apparates bei Sendung abhängt und einen mit dem Quadrat der Wellenlänge zunehmenden Gang zeigt (§ 9). Anhangsweise werden allgemeine Betrachtungen über eine energetische Formulierung des Reziprozitätstheorems gegeben (§ 10).

2. Die neuen Beziehungen werden zunächst auf rein akustische Probleme angewandt, bei denen das Auftreffen von Quasikugelwellen auf irgend einen Apparat eine Rolle spielt. Bei Beschränkung auf kleine in passender Weise virtuell verschiebbare Oberflächenteile des Empfangsapparates führt die Empfangskraftbeziehung die Berechnung der Druckamplituden, die die auftreffende Welle an beliebigen Stellen des Apparates hervorruft, zurück auf die Bestimmung der Intensität oder Druckamplitude, die das betreffende Oberflächenelement bei Sendung an dem scheinbaren Ausgangspunkt der Quasikugelwellen erzeugen würde (§ 11). Dieses Verfahren, auf eine am Grunde eines (langen) Trichters befindliche kleine Membran angewandt, gestattet, die Wirkung einer auftreffenden Quasikugelwelle auf eine solche Membran aus ihrer Emissionswirkung zu berechnen; es ergibt sich auf diese Weise die „Druckverstärkung“ des Trichters in Abhängigkeit vom Trichterwinkel, von der Entfernung des Strahlers und der Entfernung der Membran von der Trichterspitze. Für entfernte Strahlungsquellen, die sich innerhalb der Randstrahlen des Trichters befinden, ist bei höheren Frequenzen die Druckverstärkung einfach gleich dem reziproken Verhältnis des räumlichen Trichterwinkels zur Vollkugel (§ 12). Andere behandelte Probleme betreffen die Bestimmung des Emissionsfeldes eines Strahlers, für den die Druckamplituden bei Empfang in besonders einfacher Weise berechnet werden können. Es lassen sich so die wesentlichen Strahlungseigenschaften der in eine unendlich starre Ebene gebetteten Rayleighschen Kolbenmembran auf sehr einfachem Wege ableiten (§ 13); ferner läßt sich ein die Richtwirkung von Großflächenlautsprechern betreffendes Problem behandeln (§ 14).

3. Für umkehrbare elektroakustische Apparate liefert die energetische Tiefempfangsbeziehung direkt den Empfangswirkungsgrad

gegenüber einer auftreffenden Quasikugelwelle, wenn der Sendewirkungsgrad und die Senderichtwirkung bekannt sind. Am durchgerechneten Beispiel eines nahezu frequenzunabhängig sendenden elektrodynamischen Trichterlautsprechers wird die Bevorzugung der tiefen Frequenzen beim Empfang anschaulich illustriert (§ 15). Zur Lösung der Aufgabe, die Empfangsverhältnisse bei beliebiger Variation des angeschlossenen elektrischen Stromkreises aus dem Sendewirkungsgrad zu bestimmen, wird die lineare Geschwindigkeits- (Strom-) Empfangsbeziehung herangezogen und gezeigt, wie man bei Kenntnis gewisser Scheinwiderstände des betreffenden elektrischen Einkoordinatenkreises, sowie der Richtwirkung bei Emission, das in der Mikrophontheorie auftretende Verhältnis der Spannungsamplitude am Empfangskreis zur Druckamplitude der freien Welle bestimmen kann (§ 16, 17). Die aufgestellte Beziehung wird ferner dazu benutzt, um, entsprechend dem Wirkungsgrad 100 Proz. bei Sendung, auch für die Absolutgüte des Empfanges eine unüberschreitbare obere Grenze zu bestimmen, die sich jedoch als von der Frequenz und von der Richtwirkung abhängig erweist. Die mit den bisherigen Konstruktionen erreichbaren Empfangsverhältnisse sind noch ein bis zwei Zehnerpotenzen von dieser Grenze entfernt (§ 18). Beim Vergleich der rein akustischen und der elektroakustischen Tiefempfangsbeziehungen ergibt sich, daß die letzteren aus den ersteren durch nochmalige Anwendung des Reziprozitätstheorems auf die miteinander gekoppelten mechanischen und elektrischen Koordinaten des Apparates hervorgehen (§ 19). Bei der Gelegenheit wird auf die Bedeutung dieser bisher nur zum Teil erschlossenen Reziprozitätsbeziehungen für eine allgemeine Telephon-, Lautsprecher- und Mikrophontheorie hingewiesen (§ 20).

Austrittsarbeit bei Oxydkathoden[1]).

Von **H. Rothe** in Dresden.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1926.)

Die charakteristischen Eigenschaften technischer Oxydkathodenrohre werden zusammengestellt. Die Austrittsarbeit solcher Rohre wird nach der Richardsonschen Gleichung und aus dem Abkühlungseffekt bestimmt und der Einfluß der Gasbeladung der Kathode untersucht.

1. Charakteristische Eigenschaften von Oxydkathodenrohren.

In den letzten Jahren sind von der Industrie eine große Zahl verschiedener Dreielektrodenrohre mit Oxydkathode auf den Markt gebracht worden, die sich für viele Untersuchungen sehr gut eignen. Die Merkmale, in denen sich solche Rohre mit Oxydkathode von den Rohren mit Metallkathode unterscheiden, sind hauptsächlich folgende:

1. Infolge der niedrigen Austrittsarbeit erreicht die Emission schon bei bedeutend tieferen Temperaturen als bei Metallkathoden meßbare Werte.

2. Die Sättigung, die bei Metallkathoden sehr deutlich ausgebildet ist, ist bei Oxydkathoden im allgemeinen sehr unscharf. Bei höheren Temperaturen ist meist überhaupt keine Sättigung vorhanden, bei tieferen Temperaturen ist diese mehr oder weniger vorhanden, jedoch steigt immer der Emissionsstrom mit der Spannung noch weiter an.

3. Die Emission zeigt eine Ermüdungserscheinung, indem sich im Augenblick des Einschaltens der Anodenspannung ein hoher Emissionsstrom einstellt, der im Laufe von einigen Minuten auf einen konstant bleibenden Wert absinkt.

4. Der Gitterstrom beginnt infolge des Kontaktpotentials zwischen Gitter und Kathode erst bei positiver Gitterspannung zu fließen. Bei Metallkathoden, bei denen kein oder nur ein geringes Kontaktpotential auftritt, fließt der Gitterstrom bereits bei negativer Gitterspannung.

5. Die Geschwindigkeitsverteilung folgt zwar dem Maxwellschen Verteilungsgesetz, jedoch ist die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen größer, als es der Kathodentemperatur entspricht.

Über das Kontaktpotential wurde bereits in einer früheren Arbeit berichtet[2]), die Untersuchungen über die Geschwindigkeitsverteilung sollen in nächster Zeit veröffentlicht werden.

---

[1]) Teil der im Institut für Schwachstromtechnik zu Dresden angefertigten Dissertation, Juni 1925.

[2]) H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925.



In vorliegender Arbeit soll vor allem über die Austrittsarbeit bei technischen Oxydkathodenrohren berichtet werden, wobei diese auf zweierlei Art bestimmt wurde: mit Hilfe der Richardsonschen Gleichung und aus dem Abkühlungseffekt, den die Kathode durch die Emission der Elektronen erfährt.

2. Bestimmung der Austrittsarbeit mit der Richardsonschen Gleichung.

Die Richardsonsche Gleichung lautet:

$$J_s = A\sqrt{T} \, . \, e^{-\frac{B}{T}} \quad (T \text{ absolute Temperatur}).$$

Dabei sind A und B Konstante, die für jedes Material charakteristisch sind. Die Konstante A enthält die Anzahl n der Elektronen, die für die Emission zur Verfügung stehen, während B mit der Austrittsarbeit $\Delta\varphi$ (in Volt) durch die Gleichung verknüpft ist

$$B = \frac{E}{R} \cdot \Delta\varphi = 1{,}16 \, . \, 10^4 \, . \, \Delta\varphi \text{ Grad}$$

(E Elementarladung des Elektrons, R Gaskonstante für ein Elektron).

Wird die Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Temperatur bestimmt, so lassen sich auf graphischem Wege die beiden Konstanten A und B ermitteln, indem $\log J_s - {}^1/_2 \log T$ über $1/T$ aufgetragen wird. Dabei ergibt sich die Richardsonsche Gerade, die durch ihre Neigung die Konstante B und durch den Abschnitt auf der Ordinate die Konstante A festlegt.

Die Temperatur der Kathode wurde aus ihrem Widerstand bestimmt. Die Rohre wurden in einen elektrischen Ofen gebracht und mit einer Wheatstoneschen Brücke bei verschiedenen Temperaturen der Heizdrahtwiderstand gemessen. Auf diese Art ließ sich der Widerstand natürlich nur bis zum Erweichungspunkt des Glases ($\sim 360^0$) bestimmen. Da aber die Betriebstemperaturen der Oxydkathoden nicht über 700 bis 800^0 liegen, so genügt es, für den Bereich von 300 bis 800^0 denselben Temperaturkoeffizienten zugrunde zu legen. Die Gültigkeit dieser Annahme wurde an einigen Fäden geprüft, die aus dem Rohr entfernt wurden und im elektrischen Ofen dann auf beliebige Temperaturen erhitzt werden konnten.

Gerade bei den tiefen Temperaturen macht sich jedoch die ungleichmäßige Temperaturverteilung längs des Heizdrahtes störend bemerkbar. Die Heizleistung wird dann fast nur durch die Wärmeleitung der Stromzuführungsdrähte abgeführt, so daß die Temperatur in der Mitte des

Drahtes am größten und an den Enden auf ungefähr 50° über Raumtemperatur sein wird, je nach der Stärke der Zuführungsdrähte und des Heizdrahtes. In den Gebieten, wo die Emission beginnt, wird also hauptsächlich der mittelste, weil wärmste Teil des Heizdrahtes emittieren. Durch den Widerstand läßt sich aber nur die mittlere Temperatur des Heizdrahtes ermitteln, weshalb in die Temperaturangaben eine gewisse Unsicherheit hereinkommt, die aber, wie die Versuche zeigen, nur bei Rohren mit dickem Heizfaden bedeutend wird und Fehler im Verlauf der Richardsonschen Geraden hervorruft.

Die Aufnahme der Emissionskennlinien erfolgte in der Schaltung Fig. 1. Der Heizfaden des Rohres lag in dem einen Zweig einer Wheat-

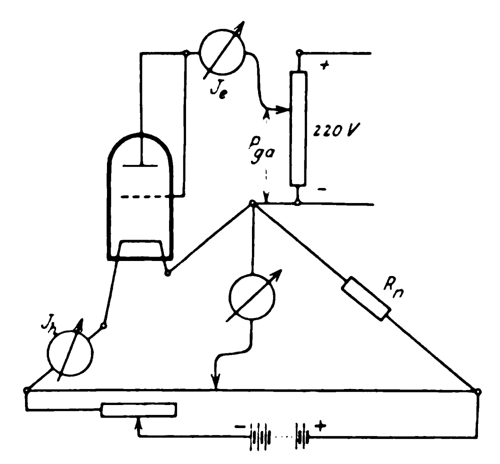


Fig. 1. Schaltung zur Aufnahme der Emissionskennlinien.

stoneschen Brücke, der Meßstrom war zugleich der Heizstrom und wurde mit einem Siemensschen Präzisionsinstrument gemessen. Gitter und Anode des Rohres waren leitend miteinander verbunden. Die benötigte Spannung wurde mit einem Spannungsteiler vom 220 Volt Gleichstromnetz oder von Batterien entnommen. Wird nun die Anodenzuleitung, wie es bei allen diesen Messungen geschah, an das positive Ende des Heizdrahtes angeschlossen und die Heizbatterie vielfach größer als die Heizfadenspannung gewählt, so fließt der Emissionsstrom infolge der Widerstände im äußeren Kreise (Normalwiderstand R_n und 10 Ω Meßbrücke mit parallel liegendem Heizwiderstand) fast nur zum positiven Heizfadenende ab, wo er dem Heizstrom entgegenfließt, ihn also schwächt. In dieser Schaltung ließ sich der Widerstand und damit die Temperatur der Kathode sehr genau konstant halten.

Fig. 2 zeigt einige Emissionskennlinien eines BO-Rohres von Siemens & Halske[1]). Der Verlauf der Kennlinien ist bei den meisten Oxydrohren ähnlich. Dabei ist die Genauigkeit, mit der diese aufgenommen werden können, im allgemeinen nicht sehr groß. Infolge Gasgehaltes und Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit können beträchtliche Schwankungen der Emission auftreten, die erst verschwinden, wenn das

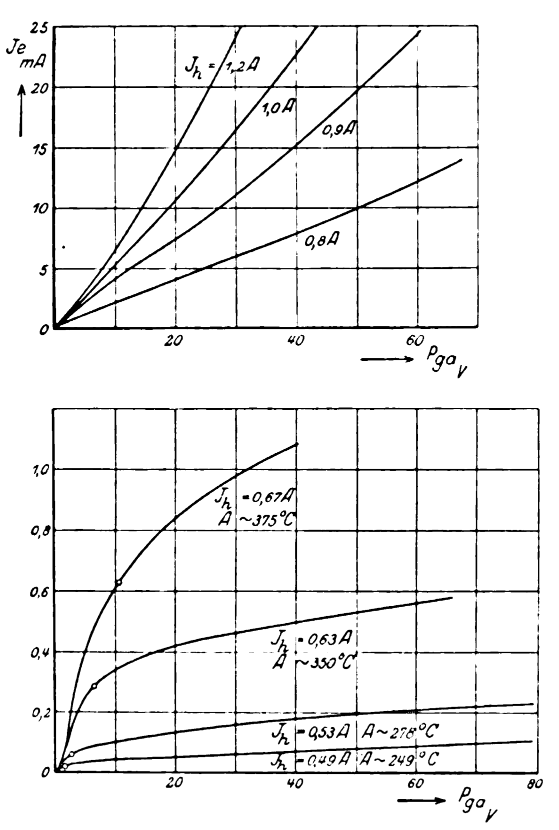


Fig. 2. Emissionskennlinien BO Nr. 585.

Rohr dauernd an eine Hochvakuumpumpe angeschmolzen ist und längere Zeit entgast wird. Es müssen daher auch die verschiedenen Kennlinien eines Rohres möglichst rasch hintereinander von tiefen zu hohen Temperaturen fortschreitend aufgenommen werden. Es ist selbstverständlich, daß die so erhaltenen Werte nur für den betreffenden Zustand gültig sind

[1]) In der Beschriftung der Diagramme ist ein Fehler unterlaufen. An Stelle $A \sim 375^0$ C muß es heißen $t \sim 375^0$ C usw. Entsprechend auch in Fig. 9 und 10.

und keine solche Bedeutung besitzen, wie z. B. die genau definierten und auch reproduzierbaren Emissionskonstanten der Metalle und reinen Oxyde. Es soll nur durch diese Untersuchungen gezeigt werden, wie groß die Austrittsarbeit bei technischen Oxydkathodenrohren ist, wobei diese nach verschiedenen Methoden bestimmt wird.

Betrachten wir zunächst die Kurven geringer Emission (< 1 mA), so zeigen diese deutlich Sättigung bei einer bestimmten Spannung. Wird jedoch diese noch weiter erhöht, so steigt auch der Strom immer weiter an; wenn auch bedeutend langsamer als vor dem Sättigungspunkt, so doch in viel stärkerem Maße als bei Metallkathoden. Auch bei ganz kleinen Emissionsströmen ($< 10^{-7}$ Amp.) ist dieses Anwachsen mit der Spannung trotz bester Isolation der Elektroden gegeneinander in gleichem Maße vorhanden, selbst bei Rohren mit gutem Vakuum, die, an die Pumpe angeschmolzen, tagelang entgast wurden. R. Suhrmann[1]) hat gezeigt, daß diese Erscheinung bei Platinkathoden um so mehr verschwindet, je besser diese entgast sind. Es läßt sich daher schon hieraus folgern, daß Oxydkathoden niemals vollständig entgast werden können, wie es weiter unten noch näher gezeigt wird. Außerdem kann dieses Anwachsen seinen Grund auch in der Rauhigkeit der Oberfläche haben. Die Oxydschicht auf dem Heizdraht ist meist sehr unregelmäßig und mit kleineren und größeren Vertiefungen versehen. In diesen Vertiefungen kann sich eine Raumladung ansammeln, die durch Erhöhung der Spannung allmählich überwunden wird. Und es zeigt sich auch tatsächlich, daß dieses Anwachsen bei Kathoden mit besonders rauher Oberfläche stärker auftritt als bei Kathoden mit glatter Oberfläche (eingebrannte Oxydschicht).

Bei größeren Elektronenströmen haben jedoch die Emissionskennlinien einen ganz anderen Verlauf. Zunächst zeigt die Kurve für den Heizstrom $J_h = 0{,}67$ Amp. (Fig. 2) den typischen Übergang zwischen den beiden Gebieten. Es ist wohl Sättigung angedeutet, aber mit zunehmender Spannung steigt der Strom immer schneller an. Diese Form der Kurve läßt ohne weiteres auf Stoßionisation schließen, die bei genügend großen Strömen und Spannungen infolge Gasgehaltes einsetzt. Der Emissionsstrom muß in radialer Richtung die Oxydschicht durchfließen und ruft dabei eine Zersetzung des Oxyds hervor, auf die später noch näher eingegangen wird. Je größer der Strom ist, desto schlechter ist daher das Vakuum und desto leichter tritt Stoßionisation ein.

---

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. techn. Phys. 4, 304, 1923.

Bei höheren Temperaturen und damit größeren Strömen ist dies noch deutlicher ausgeprägt — die Sättigungsandeutung ist vollständig verschwunden und der Strom nimmt fast quadratisch mit der Spannung zu. Es treten dann noch verschiedene Störeffekte auf, indem der Emissionsstrom selbst mit zur Heizung beiträgt. Bei der angewandten Schaltung fließt zwar der Emissionsstrom dem Heizstrom entgegen — erniedrigt also die Temperatur, muß aber außerdem durch die schlecht leitende Oxydschicht hindurchfließen, wobei er Wärmeleistung — $J_e^2 R$ — abgibt. Diese Heiz-

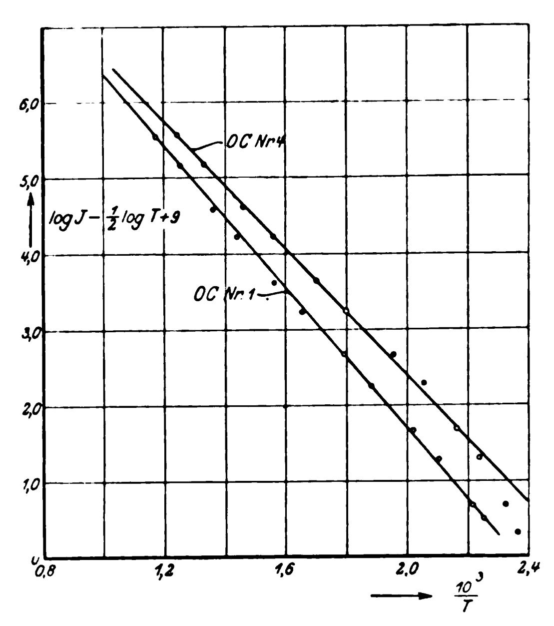


Fig. 3. Siemens Oxyd-Rohre, Richardsonsche Gerade.

wirkung des Emissionsstromes in der Oxydschicht ist z. B. bei den Siemensschen BO-Rohren ($J_h = 1{,}1$ Amp.) so groß, daß bei ungefähr 60 mA Emission die Heizbatterie vollkommen abgeschaltet werden kann, ohne daß die Kathode kalt wird und die Emission aussetzt[1]). Ein Teil dieser

[1]) Die Heizleistung muß dabei von der Anodenbatterie aufgebracht werden. Interessant ist dann der Potentialverlauf zwischen Kathode und Anode. In der Oxydschicht, deren radialer Widerstand leicht mehrere hundert Ohm beträgt, kann ein Spannungsabfall von 1 bis 2 Volt auftreten. Es ist also die Oberfläche der Oxydschicht positiv gegen den als Träger dienenden Metalldraht. Außerhalb der Kathode muß sich dann der normale Potentialverlauf, der nur von den Abmessungen und von der Elektrodenzahl abhängt, ausbilden. Der Widerstand der Oxydschicht, bzw. der Spannungsabfall in dieser, läßt sich auf verschiedene Art ermitteln: 1. Aus der Leistung — $J_h \cdot P_h$ —, die die Kathode zur Heizung braucht. Ist

Heizleistung wird dann allerdings durch die bei der Ionisation entstehenden Ionen aufgebracht, die, vom elektrischen Feld beschleunigt, mit großer Geschwindigkeit auf den Heizdraht aufprallen und dabei an diesen ihre Energie abgeben. Während sich also bei niedrigen Temperaturen, wenn der Emissionsstrom nur klein genug ist, brauchbare Werte ergeben, können die Ergebnisse bei höheren Temperaturen nicht zur Errechnung der Aus-

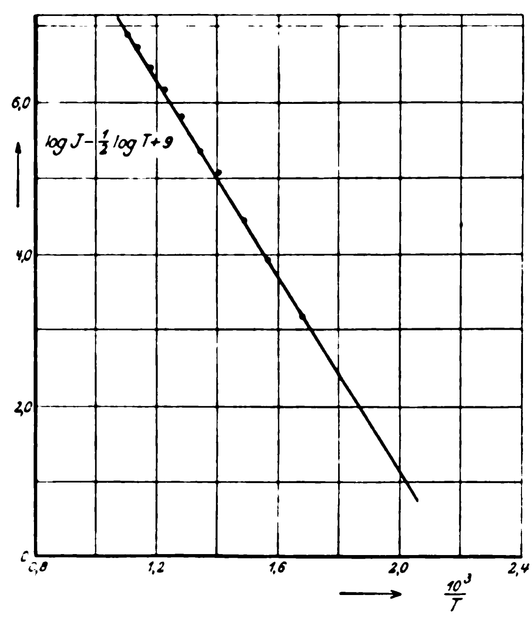


Fig. 4. Holländisches Oxydrohr. Richardsonsche Gerade.

trittsarbeit benutzt werden, schon deshalb nicht, weil sich gar keine Sättigung feststellen läßt.

Aus dem Knickpunkt der Emissionskennlinien (Fig. 2) wurden die Sättigungsströme bestimmt. Meist ist dieser Knickpunkt nur unscharf ausgebildet, und es ist dann schwer zu entscheiden, welcher Strom als der Sättigungsstrom anzusprechen ist. Da jedoch dieser bei Bestimmung der

der Heizstrom, wie oben beschrieben, vollkommen unterbrochen, so muß diese Heizleistung durch den Emissionstrom aufgebracht werden, also $J_h \cdot P_h \approx J_e^2 \cdot R$. 2. Der Spannungsabfall in der Oxydschicht ruft eine Verschiebung der Gitterstromkennlinie hervor. Durch Aufnahme dieser Kennlinie läßt er sich direkt bestimmen. 3. Aus der Abhängigkeit des Abkühlungseffektes von der Stromstärke (siehe weiter unten) läßt sich der Widerstand errechnen. Entsprechende Versuche, die schon vor längerer Zeit unternommen wurden, ergaben leider wegen Fehlens geeigneter Rohre keine quantitativ brauchbaren Werte.

Austrittsarbeit mit der Richardsonschen Gleichung nur logarithmisch eingeht, sind die Fehler, die dabei gemacht werden können, nicht von großem Einfluß. Als Sättigungspunkt wurde immer der Punkt der stärksten Krümmung der Kennlinie angesprochen. Mit diesen Werten wurden dann, wie beschrieben, die Emissionskonstanten A und B bestimmt. Fig 3 und 4 zeigen einige der erhaltenen Richardsonschen Geraden, und zwar Fig. 3 für zwei Siemenssche OC-Rohre und Fig. 4 für ein holländisches Oxydrohr. Die Versuchswerte liegen trotz der nicht sehr genauen Temperaturmessung recht gut auf einer Geraden, nur bei den niedrigen Temperaturen streuen sie etwas mehr, z. B. beim OC-Rohr Nr. 4 infolge der erwähnten ungleichen Temperaturverteilung längs des Heizdrahtes. In Tabelle 1 sind die Emissionskonstanten für einige Rohre zusammengestellt.

Tabelle 1.

Rohr	A	B	$\Delta\varphi$ Volt
OC Nr. 1	$2{,}9 \cdot 10^{11}$	10730	0,92
OC Nr. 4	$1{,}8 \cdot 10^{11}$	9690	0,83
BO Nr. 585	$0{,}3 \cdot 10^{11}$	7470	0,64
BO Nr. 1464	$49{,}8 \cdot 10^{11}$	13090	1,13
Holl. Rohr	$7{,}0 \cdot 10^{13}$	14440	1,24

Der Konstanten A ist bei der nicht sehr genauen Temperaturbestimmung keine große Bedeutung beizumessen. Es lassen sich außerdem nur Werte von gleichen Rohrtypen miteinander vergleichen, da in den Faktor A die emittierende Oberfläche eingeht, die bei den verschiedenen Rohren und der unregelmäßigen Oxydschicht größere Abweichungen bedingt. Dem Faktor B hingegen steht eine größere Genauigkeit zu, da er sich aus den Kurven sehr gut bestimmen läßt und auch von den Konstanten des Rohres nicht in dem Maße wie der Faktor A abhängt. Erstaunlich ist die außerordentlich geringe Austrittsarbeit von 0,8 Volt bei den Siemensschen Rohren. Nur durch diese geringe Austrittsarbeit läßt es sich aber erklären, daß die Emission schon bei den tiefen Temperaturen von 160 bis 200° C beginnt.

Um die Genauigkeit der Messungen zu zeigen, ist für das holländische Rohr in Tabelle 2 die gemessene und die mit Hilfe der Konstanten A und B errechnete Emission eingetragen.

Die ersten vier Rohre in Tabelle 1 entstammen der gleichen Fabrikation und zeigen trotzdem beträchtliche Unterschiede in ihren Emissionskonstanten, außerdem schwankt auch die Emission ein und desselben

Tabelle 2.

A °C	$T_{abs.}$	$J_s \cdot 10^{-5}$ Amp./cm² gemessen	errechnet	A °C	$T_{abs.}$	$J_s \cdot 10^{-5}$ Amp./cm² gemessen	errechnet
322	595	1,2	1,6	505	778	600	566
362	635	7	7,8	540	813	1400	1280
396	669	24	25	572	845	2760	2560
437	710	105	91	605	878	5050	4930
469	742	260	223	632	905	7650	8230

Rohres. Es liegt nahe, diesen Unterschied in dem verschiedenen Gasgehalt der Rohre zu suchen. Um dies näher zu prüfen, und um gleichzeitig mit festzustellen, inwieweit im Heizdraht gelöste Gase die Emission beeinflussen, wurden die verschiedenen Rohre erneut an eine Volmersche Diffusionspumpe angeschmolzen und darauf bei bestem Vakuum in Abhängigkeit von der Entgasung der Kathode die Emission untersucht.

3. Einfluß des Vakuums und der Gasbeladung auf die Emission.

Leider zeigte sich, nachdem die Rohre an die Pumpe angeschmolzen waren, daß die Siemensschen Rohre durch den Zutritt der Luft für die weiteren Untersuchungen unbrauchbar geworden waren, weil fast alles Oxyd abgeblättert und die Emission fast verschwunden war. Jedoch waren mehrere Lorenzrohre, die eine ziemlich dicke, poröse Oxydschicht besaßen, sehr gut brauchbar, und an diesen wurden dann alle weiteren Untersuchungen vorgenommen.

Die Evakuierungsanlage bestand aus: Wasserstrahlpumpe, Volmerdampfstrahlpumpe und Diffusionspumpe. Die Dampfstrahlpumpe evakuierte zuerst einen 5-Liter-Kolben, der dann so geschaltet wurde, daß er als Vorvakuum diente, damit die Wasserstrahlpumpe abgestellt werden konnte. Auf der Hochvakuumseite waren alle Hähne vermieden, nur ein quecksilbergedichteter Schliff verband die Diffusionspumpe mit der Anordnung, an welche die Rohre angeschmolzen waren. Zur Druckmessung diente ein Mc Leod-Manometer, das Drucke bis zu 10^{-6} mm Hg sicher abzulesen gestattete. Jedoch wurde stets so lange evakuiert, bis mit dem Mc Leod kein Gasgehalt mehr festzustellen war und der Quecksilberfaden in der Kapillare kleben blieb. Vor den Rohren war eine Gasfalle angebracht, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde und alle kondensierbaren Dämpfe von der Versuchsapparatur fernhielt.

Bei den Versuchen wurde folgendermaßen vorgegangen. Um zuerst die Glaswand des Gefäßes und die Metallteile (Anode und Gitter) soweit

wie möglich von den okkludierten Gasen zu befreien, wurde das Rohr unter ständigem Pumpen im elektrischen Ofen fast bis zum Erweichungspunkt des Glases (~ 360°) erhitzt, bis die anfänglich starke Gasabgabe aller Teile nachließ, dabei wurde die Gasfalle stets mit flüssiger Luft gekühlt, damit keine Hg-Dämpfe in das Rohr gelangen konnten. Die Glühkathode wurde ebenfalls stark geheizt und es hatten alle Röhrenteile höhere Temperaturen als bei allen späteren Untersuchungen.

Um darauf auch den Platinfaden, auf den das Oxyd aufgetragen war, von den gelösten Gasen zu befreien, wurde er in der ersten Entgasungsperiode ebenfalls unter ständigem Pumpen ohne Emission (d. h. Gitter — Anode waren vom Heizdraht isoliert) möglichst hoch geglüht und jeden Morgen und Abend die Emission bei bestimmten Heizstromstärken ge-

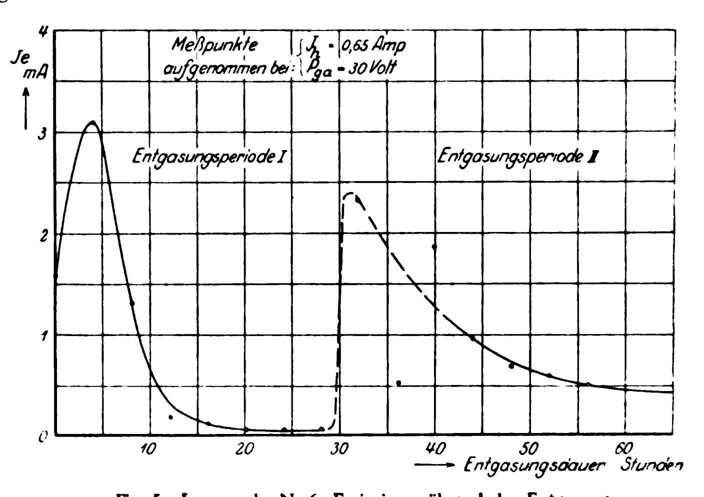


Fig. 5. Lorenzrohr Nr. 6: Emission während der Entgasung.
Entgasungsperiode I: Entgasung ohne Emission, Absinken der Emission infolge Verdampfung der Metallteile. — Entgasungsperiode II: Entgasung mit Emission, Regenerierung der Kathode, indem durch chemische Zersetzung neue Metallteile gebildet werden.

messen. Dabei wurde jedoch die Kathode nicht dauernd geglüht, sondern entsprechend den Versuchen von Suhrmann[1]) durch eine Kontaktuhr der Heizkreis in einer Minute nur zweimal 10 sec lang geschlossen. Während dieser kurzen Glühdauer gab dann der Heizdraht Gas ab, das während der übrigen 20 sec von der Pumpe abgesaugt wurde. Die Entgasung auf diese Art ist bedeutend wirksamer als ein fortdauerndes Glühen.

Diese erste Entgasungsperiode, bei der also die Kathode keine Elektronen emittierte, wurde so lange fortgesetzt, bis diese auch bei den

[1]) R. Suhrmann, l. c.

höchsten verwendeten Temperaturen kein Gas mehr abgab und die Pumpe stets bestes Klebvakuum aufrechterhielt. Darauf wurde die Kathode dauernd auf eine konstante Temperatur geheizt und jetzt in denselben Zeitintervallen eine Spannung von 60 bis 100 Volt zwischen Gitter—Anode und Glühdraht gelegt, wobei sich anfänglich ein sehr hoher und im Endzustand ein Emissionsstrom von 10 bis 15 mA einstellte. Diese Entgasungsperiode wurde dann ebenfalls so lange fortgesetzt, bis sich konstante und reproduzierbare Verhältnisse im Rohr einstellten.

Von der großen Zahl Versuchsreihen, die aufgenommen wurden, sei nur eine charakteristische angeführt. Im Diagramm 5 ist über der Entgasungsdauer (als Entgasungsdauer gilt hier die tatsächliche Glühdauer, also ohne Rechnung der Pausen) die Emission des Lorenzrohres Nr. 6 für eine bestimmte Heizstromstärke und Anodenspannung aufgetragen. Die Spannung wurde so gewählt, daß sicher Sättigung vorhanden war. In der Entgasungsperiode I, bei der also der Heizdraht ohne Emission geglüht wurde und die sich über 30 Stunden erstreckte, gab der Heizdraht anfänglich große Gasmengen ab. Die Emission stieg zuerst an — wahrscheinlich infolge Zerstörung von Oberflächenschichten —, nahm jedoch schon nach kurzer Glühdauer wieder beträchtlich ab, bis sie nach 20 stündigem Glühen einen Wert annahm, der auch bei weiterem Entgasen erhalten blieb. Während des letzten Teils dieser Entgasungsperiode I war das Vakuum auch bei den höchsten verwendeten Temperaturen stets das bestmögliche — der Quecksilberfaden des Mc Leods blieb 20 bis 30 mm in der Kapillare kleben —, so daß wohl angenommen werden kann, daß fast alles gelöstes Gas aus dem Heizdraht entwichen war.

Nach diesem 30 stündigen Entgasen ohne Emission begann anschließend die zweite Entgasungsperiode (als Entgasungsdauer gilt hier die Zeit, während der die Kathode Elektronen emittierte), bei der die Kathode dauernd auf eine konstante Temperatur geheizt und die Emission durch das Relais ein- und ausgeschaltet wurde. Dabei traten sofort wieder große Gasmengen auf, und im Laufe der folgenden 3 Stunden stieg die Emission auf ungefähr das 50 fache des vorherigen Wertes. An den folgenden Tagen schwankte die Emission, sank wieder ab und erreichte schließlich einen fast konstant bleibenden Endwert, der ungefähr 10 fach größer war als der Endwert der ersten Entgasungsperiode. Während jedoch bei dieser im Endzustand auch bei den höchsten Temperaturen stets gutes Vakuum vorhanden war, ließ sich jetzt, wo die Kathode Elektronen emittierte, ein solches nicht mehr erreichen bzw. nur noch bei Temperaturen, bei denen die Emission klein (< 1 mA) war.

Wurde die Anodenspannung abgeschaltet, so stellte wohl die Pumpe in kurzer Zeit wieder bestes Klebvakuum her — aber im Augenblick, wo die Emission eingeschaltet wurde, stieg der Druck auch wieder auf $\sim 10^{-5}$ mm Hg. Eine Gasabgabe durch irgendwelche Röhrenteile war kaum möglich, da alle Teile, wie beschrieben, vorher tagelang auf 360° erhitzt worden waren, und vor allem trat dieser Druckanstieg auch bei ganz kurzer Einschaltdauer des Emissionsstromes ein, wobei eine Erwärmung irgendwelcher Röhrenteile durch auftreffende Elektronen oder dergleichen ganz unmöglich war.

Es bleibt daher nur möglich, diese Gasabgabe einer Zersetzung des Oxyds zuzuschreiben. Der Emissionsstrom, der leicht bis 30 mA und mehr betragen kann, durchfließt in radialer Richtung die Oxydschicht und ruft dabei eine Zersetzung des Oxyds in Metall und Sauerstoff hervor. Wenn sich auch dieser Annahme eine große Zahl Schwierigkeiten entgegenstellen, so deutet doch der direkte Zusammenhang zwischen Emission und Gasentwicklung, wie oben beschrieben, und zwischen Emission und Abkühlungseffekt, wie weiter unten noch gezeigt wird, auf einen elektrolytischen Vorgang hin. So fand ja auch Horton[1]), daß die Leitfähigkeit von Oxyden elektrolytisch ist, und in letzter Zeit konnte Barton[2]) bei Oxydkathoden eine beträchtliche Emission nagativer O_2-Ionen nachweisen, deren Entstehung er ebenfalls durch elektrolytische Zersetzung erklärt. Dabei scheidet sich der Sauerstoff am positiven Pol — also an der Außenseite der Oxydschicht — ab, wo er ins Vakuum übertreten kann und von der Pumpe abgesaugt wird. Es wird nun allerdings nur ein kleiner Teil des entwickelten Gases aus der Oxydschicht austreten, der größere wird sich an Ort und Stelle wieder mit dem frei gewordenen Metall verbinden. Bei zugeschmolzenen Rohren stellt sich ein gewisser Gasdruck ein, der weiteres Austreten von Sauerstoff verhindert. Alles frei gewordene Gas wird sofort wieder gebunden, so daß bei diesen Rohren kein Verbrauch des Oxyds eintritt, bzw. nur ein minimaler durch Zerstäubung, wie dies ja die praktischen Versuche über Lebensdauer von Oxydrohren gezeigt haben. Bei Rohren, die an die Pumpe angeschmolzen sind, muß ein allmählicher Verbrauch des Oxyds eintreten, da ein Teil des entwickelten Gases von der Pumpe abgesogen wird und das frei gewordene Metall nach und nach verdampft.

Durch diese Zersetzung erklärt sich auch der Gasgehalt der technischen Oxydrohre. Prüft man ein solches Rohr bei geringer Emission

[1]) Horton, Phil. Mag. **11**. 505, 1906.
[2]) Barton, Phys. Rev. **26**, 360, 1925.

(siehe die früheren Diagramme), so läßt sich fast kein Gasgehalt nachweisen und das Rohr zeigt Sättigung. Es tritt noch keine Zersetzung des Oxyds ein, da die metallische Leitfähigkeit des Oxyds ausreicht und der Spannungsabfall in der Oxydschicht kleiner als die Zersetzungsspannung des Oxyds ist. Erst wenn die Emissionsströme größer werden, tritt diese Zersetzung ein, es läßt sich dann auch ein mit der Emission steigender Gasgehalt nachweisen, und die Rohre zeigen infolge Stoßionisation keine Sättigung mehr.

Eine solche Zersetzung des Oxyds durch den Emissionsstrom nahm bereits Fredenhagen[1]) an, der in diesem chemischen Vorgang die Ursache der hohen Emission der Oxyde suchte, jedoch diese Erklärung später wieder fallen ließ. Während Gehrts[2]) die Zersetzung durch thermische Dissoziation annimmt, wobei das entstehende Gas von den emittierten Elektronen aus der Oxydschicht mitgerissen wird. Auf jeden Fall hat es den Anschein, als ob die eigentlichen Quellen der Emission die kleinen Metallpartikelchen sind, die durch die Zersetzung entstanden und in das Oxyd eingebettet sind. Zu ähnlichen Schlüssen kam auch Koller[3]), der oxydbedeckte Drähte im Vakuum untersuchte und dabei eine bestimmte Emission erhielt. Erhitzte er dann den Draht ohne Emission sehr hoch, so sank die Emission bedeutend, dasselbe trat ein, wenn er den Draht in Sauerstoff glühte. Im ersteren Falle verdampften die leicht flüchtigen Metallteile, im zweiten wurden sie durch den Sauerstoff reduziert, so daß in beiden Fällen die wirksamsten Emissionsquellen verschwanden. Genau so sind ja auch die Ergebnisse des obigen Versuches: Abnahme der Emission beim Erhitzen auf höhere Temperaturen ohne Emission infolge Verdampfen der Metallteile[4]), andererseits starkes Anwachsen der Emission beim Erhitzen mit Emission, weil dabei die Zahl der wirksamen Metallpartikelchen durch die Zersetzung vermehrt wird. Das darauffolgende Absinken der Emission läßt sich dadurch erklären, daß anfänglich die entwickelte Gasmenge größer war, als später im Endzustand, und damit auch der Druck, der sich im Rohr einstellte. Bei der verwendeten Spannung ergab sich dabei anfänglich starke Stoßionisation, wodurch der Strom durch die Oxydschicht und damit deren „Formierung“ stärker war als im Endzustand. Ein ganz ähnlicher Vor-

---

[1]) Fredenhagen, Leipziger Berichte **65**, 42, 1913.
[2]) Gehrts, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1047, 1913.
[3]) Koller, Phys. Rev. **25**, 671, 1925.
[4]) Die restliche Emission entspricht wahrscheinlich der Emission des Oxyds allein ohne diese Metallpartikelchen,

gang wurde von I. Langmuir[1]) eingehend bei thorierten Wolframkathoden untersucht, nur daß es sich dort um einen Verdampfungs- und Diffusionsvorgang handelt, während hier die Regenerierung durch chemische Zersetzung eintritt.

4. Bestimmung der Austrittsarbeit aus dem Abkühlungseffekt.

Die Elektronen, die im Innern des Metalls alle möglichen Energien besitzen, müssen durch ihre kinetische Eigenenergie beim Austreten aus der Oberfläche der Kathode einen Potentialsprung $\Delta \varphi$, der der Loslösungsarbeit entspricht, überwinden und besitzen auch außerhalb des Metalls noch kinetische Energie. Bei der Emission der Elektronen wird also eine gewisse Energie verbraucht, die von der Heizbatterie geliefert wird und abkühlend auf die Kathode wirkt.

Diese abkühlende Wirkung wurde schon von verschiedener Seite zur Bestimmung der Austrittsarbeit benutzt. So bestimmten Cooke und Richardson[2]) die Austrittsarbeit reiner Metalle auf diese Art und erhielten gute Übereinstimmung mit den Werten, die mit Hilfe der Richardsonschen Gleichung bestimmt waren. Wehnelt und Jentzsch[3]) führten die Messungen auch bei Oxydkathoden aus und erhielten dabei bei kleinen Strömen zu große, bei großen Strömen dagegen zu kleine Austrittsarbeiten, ohne hierfür eine Erklärung geben zu können. Mit ähnlichen Erfolgen wurden die Messungen später nochmals von Schneider[4]) und von Wehnelt und Liebreich[5]) ausgeführt. Erst in neuester Zeit gelang es Michel und Spanner[6]), auch für Oxyde übereinstimmende Werte der Austrittsarbeit mit den beiden Meßmethoden zu erhalten, sie kamen jedoch auf Grund ihrer Messungen zu der Vermutung, daß bei Oxydkathoden chemische Effekte eine Rolle spielen. Während sich jedoch die erwähnten Untersuchungen darauf beschränken, den Abkühlungseffekt für den Sättigungsfall zu bestimmen, wurde in vorliegende Untersuchung auch das Raumladungsgebiet mit einbezogen.

Durch Versuche läßt sich die abkühlende Wirkung auf folgende Art bestimmen. Um den Heizdraht auf eine gewisse Temperatur t^0 C zu bringen, ist ein Heizstrom J_h bzw. eine Heizleistung $J_h^2 . R$ notwendig,

[1]) I. Langmuir, ebenda **22**, 357, 1923.
[2]) Cooke und Richardson, Phil. Mag. **26**, 472, 1913.
[3]) Wehnelt und Jentzsch, Ann. d. Phys. **28**, 537, 1909.
[4]) Schneider, Ann. d. Phys. **37**, 569, 1912.
[5]) Wehnelt und Liebreich, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1057, 1913.
[6]) Michel und Spanner, ZS. f. Phys. **35**, 395, 1925.

wobei R der Heizdrahtwiderstand bei der Temperatur t ist. Sobald der Heizdraht Elektronen emittiert, wird ein etwas größerer Heizstrom $(J_h + \Delta J_h)$ bzw. eine Leistung $(J_h + \Delta J_h)^2 . R$ gebraucht, um ihn auf die gleiche Temperatur zu bringen. Die Differenz beider Leistungen ΔN_h ist die Energie, die die Elektronen bei der Emission verbrauchen bzw. mit fortführen. Diese Energie setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Der Energie, die beim Austreten aus der Oberfläche verbraucht wird — $N = J_e . \Delta \varphi$ — und der kinetischen Flugenergie, die die Elektronen auch nach dem Austreten aus der Kathode noch besitzen.

Diese Flugenergie kann mit Hilfe des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes errechnet werden. Ist E ein verzögerndes Potential, das entweder zwischen Kathode und Anode direkt angelegt wird oder durch die Raumladungswolke als Minimumpotential entsteht, so läßt sich für den zwischen den Elektroden übergehenden Strom J_e schreiben [1]):

$$J_e = J_s e^{-\frac{E}{E_0}}, \tag{1}$$

wobei J_s der Sättigungsstrom und E_0 die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen ist. E_0 ist dabei nur von der Temperatur der Kathode abhängig und wird am besten experimentell durch Messung des Anlaufstromes bestimmt. Bei technischen Oxydkathodenröhren stimmt der tatsächliche Wert von E_0, den die Messungen ergeben, nicht mit dem nach der kinetischen Gastheorie errechneten überein.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist dann

$$\frac{d J_e}{d E} = \frac{J_s}{E_0} e^{-\frac{E}{E_0}} \tag{2}$$

und die Energie, die die Elektronen, welche gegen die Spannung E anlaufen können, nach dem Austreten noch besitzen,

$$\left.\begin{aligned} N &= \int_E^\infty E \, d J_e, \\ N &= \frac{J_s}{E_0} \int_E^\infty E e^{-\frac{E}{E_0}} d E. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

[1]) Genau genommen müßte die für zylindrische Anordnung gültige Schottkysche Formel verwendet werden:

$$J_e = J_s \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{E}{E_0}} . e^{-\frac{E}{E_0}} .$$

Jedoch genügt in diesem Falle die einfachere obige Gleichung vollkommen. Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1011, 1914.

Die Integration liefert unter Einsetzung der Grenzen

$$N = J_s\left(E \cdot e^{-\frac{E}{E_0}} + E_0 \cdot e^{-\frac{E}{E_0}}\right) = J_e(E + E_0). \qquad (4)$$

Ist $E = 0$, d. h. gelangen im Sättigungsfall alle Elektronen, die austreten können, zur Anode, so ist die kinetische Flugenergie dieser Elektronen

$$N = J_s E_0. \qquad (5)$$

Die gesamte bei der Emission verbrauchte Energie ist also

$$\varDelta N_h = J_e(\varDelta \varphi + E + E_0). \qquad (6)$$

Die Bedeutung dieses Ausdrucks ist ohne weiteres an Fig. 6 zu übersehen. In dieser ist der Emissionsstrom über der Potentialdifferenz

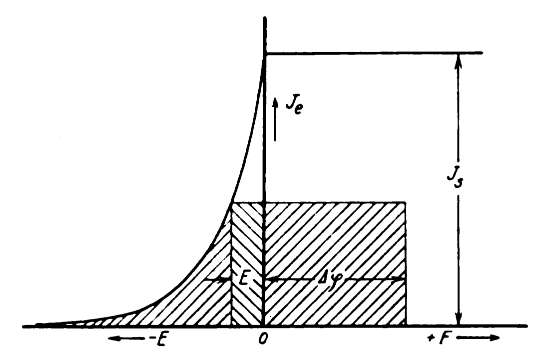


Fig. 6. **Darstellung der Energie, die bei der Emission verbraucht wird.**

zwischen Anode und Kathode aufgetragen, und gleichzeitig sind die Flächen angedeutet, die der bei der Emission verbrauchten Energie entsprechen.

Genau wie sich Formel (6) aus drei Gliedern zusammensetzt, lassen sich auch hier drei Flächen unterscheiden. Die Hauptenergie liegt dabei im ersten Gliede — Austrittsarbeit —, während die anderen Glieder nur bei großen verzögernden Spannungen E in Frage kommen. Wie schon oben gesagt, muß E_0 experimentell bestimmt werden, während E nach Gleichung (1) errechnet wird:

$$E = E_0 \lg J_s/J_e.$$

In der schon oben angeführten Arbeit haben Wehnelt und Liebreich den Abkühlungseffekt gemessen, indem sie die Kathode in den einen Zweig einer hochempfindlichen Wheatstoneschen Brücke legten, wobei der Meßstrom zugleich der Heizstrom war. Verwendet wurde Gleichstrom, als Nullinstrument diente ein empfindliches Spiegelgalvanometer. Die Empfindlichkeit dieser Anordnung ist zwar außerordentlich

groß, jedoch treten Fehler auf, da sich der Emissionsstrom im Heizdraht dem Heizstrom überlagert, und somit in den beiden Brückenzweigen verschiedene Ströme fließen. Dieser Fehler läßt sich zwar zum Teil eliminieren, indem die Anode einmal am negativen, einmal am positiven Heiz-

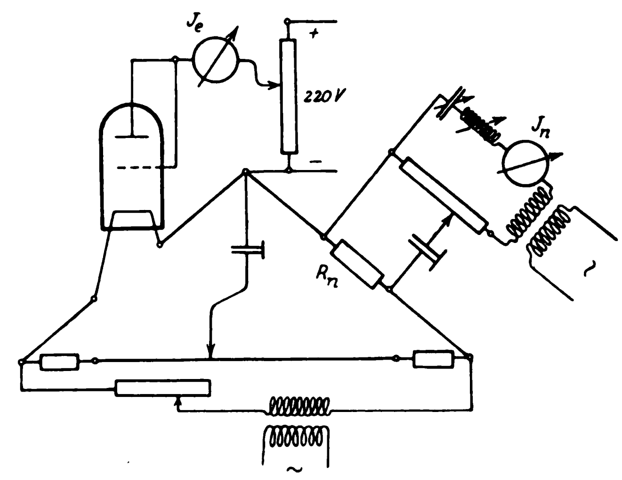


Fig. 7. Bestimmung des Abkühlungseffektes in der Kompensationsschaltung.

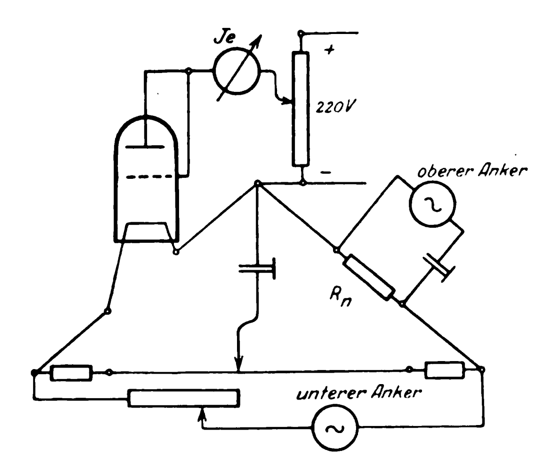


Fig. 8. Bestimmung des Abkühlungseffektes mit der Frankeschen Maschine.

fadenende angeschlossen und aus beiden Messungen das Mittel genommen wird. Um aber diese Komplikation von vornherein soweit wie möglich zu vermeiden, wurde bei vorliegendem Versuch zur Heizung Wechselstrom von Tonfrequenz verwendet. Es fließt dann auf jeden Fall in beiden Brückenzweigen der gleiche Wechselstrom, und die Brücke kann sehr

genau mit einem Telephon für diesen abgeglichen werden. Der Emissionsstrom hat keinen Einfluß mehr auf die Abgleichung der Brücke und trägt außerdem nur noch ganz wenig zur Heizung mit bei. Denn der Gleich- und Wechselstrom überlagern sich in ihrer Wirkung quadratisch — $J_{\text{eff}} = \sqrt{J_{\sim}^2 + J_e^2}$ —, so daß also der Emissionsstrom erst 1 Proz. zur Heizung beiträgt, wenn er 10 Proz. des effektiven Wechselstromes ausmacht. Es konnte so der Widerstand des Heizdrahtes bis auf 0,001 Ohm konstant gehalten werden und damit auch seine Temperatur. Der benötigte Heizstrom wurde mit einem Röhrensender hergestellt und durch eine Kompensationsschaltung bis auf 0,1 mA ($\sim$ 0,1 Proz.) genau in Abhängigkeit von der Emission für konstante Fadentemperatur gemessen. (Schaltung siehe Fig. 7.) Außerdem wurde der Versuch noch in einer weiteren Schaltung (Fig. 8) mit der Frankeschen Maschine wiederholt. Der untere drehbare Anker wurde dabei zur Heizung des Rohres benutzt, während der obere senkbare Anker zur Messung des Heizstromes durch

Tabelle 3. Holländisches Oxydrohr.

A °C	E_0 Volt	J_e mA	E Volt	J_h mA	ΔN_h Watt	$\Delta \varphi$ Volt
		0	—	69,2	—	—
540	0,12	0,61	0,06	70,8	0,0032	5,07
		1,03	0	70,2	0,0020	1,82
		0	—	76,5	—	—
		0,64	0,19	77,9	0,0033	4,77
570	0,13	1,29	0,10	78,3	0,0043	3,10
		2,28	0,03	78,3	0,0043	1,73
		2,97	0	78,7	0,0053	1,65

A °C	E_0 Volt	J_e mA	E Volt	J_h mA	ΔN_h Watt	$\Delta \varphi$ Volt
		0	—	82,3	—	—
		0,52	0,45	83,3	0,0027	4,52
		2,25	0,26	84,4	0,0067	2,58
640	0,13	2,95	0,22	85,6	0,0085	2,53
		6,30	0,12	87,7	0,0147	2,08
		10,65	0,057	89,5	0,0197	1,66
		16,40	0	92,2	0,0283	1,60

Siemenssches OC-Rohr Nr. 1.

A °C	E_0 Volt	J_e mA	E Volt	J_h mA	ΔN_h Watt	$\Delta \varphi$ Volt
		0	—	169,8	—	—
		0,53	0,26	170,5	0,0013	2,03
530	0,15	1,10	0,15	171,2	0,0026	2,06
		2,10	0,05	171,4	0,0029	1,18
		2,95	0	171,4	0,0029	0,83
		0	—	187,4	—	—
		0,68	0,36	189,5	0,0040	5,36
600	0,16	1,23	0,27	189,5	0,0040	2,82
		1,96	0,19	190,5	0,0061	2,75
		2,88	0,13	190,5	0,0061	1,83
		3,92	0,08	190,5	0,0061	1,31

A °C	E_0 Volt	J_e mA	E Volt	J_h mA	ΔN_h Watt	$\Delta \varphi$ Volt
600	0,16	5,90	0,01	190,9	0,0068	0,98
		6,42	0	189,5	0,0040	0,56
		0	—	209,2	—	—
		0,53	0,56	211,3	0,0060	10,57
		0,98	0,46	210,5	0,0037	3,14
		2,05	0,33	211,7	0,0072	3,01
660	0,17	4,35	0,21	211,4	0,0063	1,04
		6,22	0,14	212,0	0,0081	0,99
		8,20	0,10	212,4	0,0089	0,81
		10,20	0,06	212,4	0,0089	0,64
		14,45	0	210,7	0,0043	0,13

Kompensation am Vergleichswiderstand R_n im Brückenzweig diente. Die Ergebnisse beider Schaltungen decken sich.

Die Meßwerte von zwei Rohren sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Für das holländische Oxydrohr ist in Fig. 9 die aus den Versuchswerten

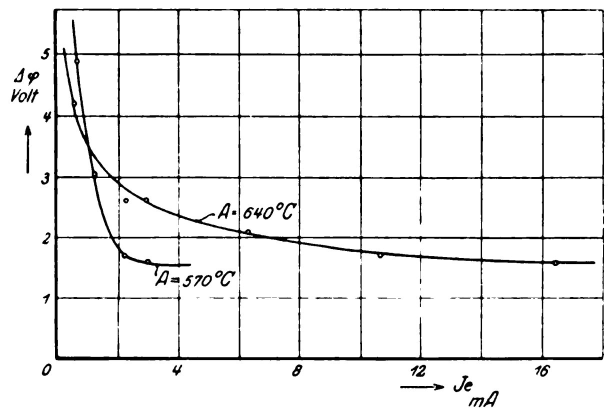


Fig. 9. Holländisches Oxydrohr, Austrittsarbeit aus dem Abkühlungseffekt.

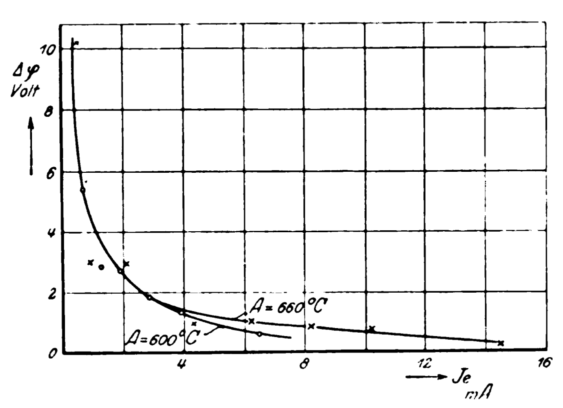


Fig. 10. OC Nr. 1, Austrittsarbeit aus dem Abkühlungseffekt.

errechnete Austrittsarbeit für verschiedene Temperaturen als Funktion des Emissionsstromes dargestellt. Die Punkte streuen etwas, weil es sehr schwierig war, den Röhrensender bzw. die Frankesche Maschine, die beide vom Netz gespeist werden mußten, zum ruhigen, stetigen Betrieb zu bringen. Die Kurven zeigen jedoch einen ganz ausgeprägten Verlauf, indem bei geringen Emissionsströmen die Austrittsarbeit sehr groß gemessen wird, sich jedoch mit Annäherung an die Sättigung einem gewissen Endwert nähert. Dieser Endwert im Sättigungsfalle ergibt sich für alle

untersuchten Temperaturen zu ungefähr 1,6 Volt, stimmt also ganz gut mit dem nach der Richardsonschen Gleichung errechneten (siehe oben) — 1,2 Volt — überein. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Siemensschen OC-Rohr, Fig. 10. Unterhalb der Sättigung ergibt sich ebenfalls die Austrittsarbeit bedeutend zu hoch, jedoch nähert sie sich mit Annäherung an die Sättigung nicht einem gewissen Endwert, sondern nimmt stetig weiter ab. Der Grund hierfür liegt, wie schon oben angedeutet wurde, zum Teil in der Heizwirkung des Emissionsstromes in der Oxydschicht, zum Teil in dem Bombardement durch positive Ionen. Bei noch größeren Emissionsströmen überwiegen schließlich diese beiden Einflüsse den Abkühlungseffekt, so daß sich die Kathode dann durch die Emission erwärmt. Jedoch läßt sich aus dem Umbiegen der Kurven entsprechend dem Kurvenverlauf beim holländischen Oxydrohr die Austrittsarbeit zu ungefähr 1,2 Volt ermitteln — welcher Wert ja auch angenähert mit dem nach der Richardsonschen Gleichung errechneten übereinstimmt (0,9 Volt).

Es ist schwer, für dieses eigenartige Verhalten eine Erklärung zu geben. Vielleicht dürfte der oben erläuterte chemische Effekt eine Rolle spielen. Darauf deutet ja auch hin, daß die Austrittsarbeit für Emissionsströme kleiner als ungefähr 2 mA zu groß und für größere Ströme fast in Übereinstimmung mit den Werten der Richardsonschen Gleichung gefunden wird. Und oben wurde bereits ausgeführt, daß bei derselben Stromgrenze die chemische Zersetzung beginnt. Um diese Fragen zu klären, sollen die Versuche mit verbesserter Versuchsanordnung, die genaueste Messung auch der geringsten Abkühlung erlaubt, wiederholt werden.

5. Ermüdungserscheinung.

Bei fast allen Oxydkathodenrohren konnte die eingangs erwähnte Ermüdungserscheinung mehr oder weniger stark beobachtet werden, selbst wenn das Vakuum das bestmögliche war. Beim Anlegen der Anodenspannung stellt sich momentan ein gewisser Emissionsstrom ein, der nach einiger Zeit auf einen konstant bleibenden Ruhewert sinkt. An einem amerikanischen Rohr der Western-Electric-Co., Type 208 A, wurde diese Erscheinung näher untersucht. Fig. 11 zeigt für verschiedene Heizungen die Emissionskennlinien, und zwar ist der Ruhewert, der sich einstellt, nachdem die Anodenspannung einige Minuten eingeschaltet ist, stark ausgezogen — J_e min —, während der Spitzenwert beim Einschalten — J_e max — gestrichelt eingetragen ist. Die beiden Werte weichen also ganz beträchtlich voneinander ab, vor allem bei schwacher

Heizung und geringen Emissionsströmen, wo der Unterschied 100 Proz. und mehr betragen kann.

Wird der zeitliche Ausgleichsvorgang zwischen Maximal- und Minimalwert untersucht, so ergeben sich die Kurven der Fig. 12. Das Abfallen der Emission, das sich leicht mit der Stoppuhr feststellen

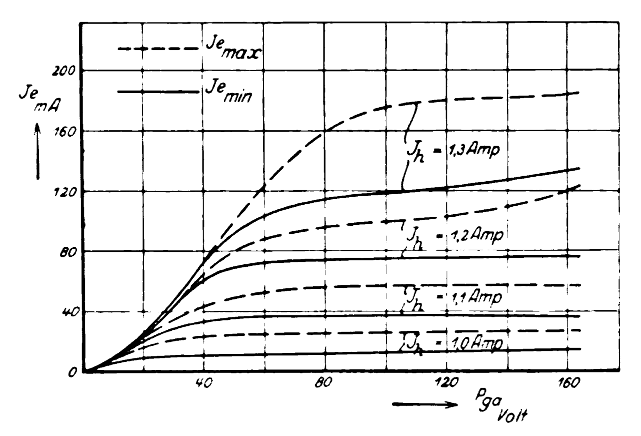


Fig. 11. Amerikanisches Oxydrohr, Ermüdungserscheinung.

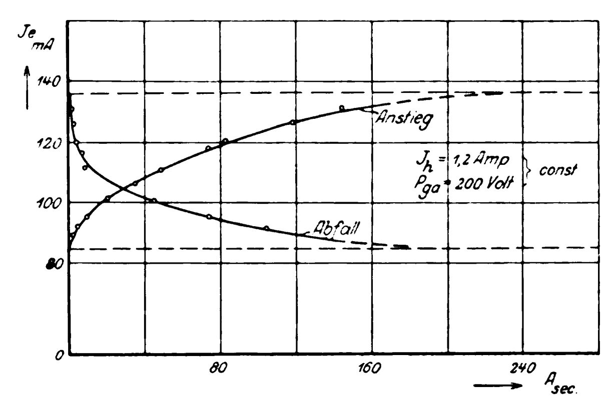


Fig. 12. Amerikanisches Oxydrohr, zeitlicher Verlauf der Ermüdungserscheinung.

läßt, erfolgt ungefähr nach einer Exponentialfunktion mit der Zeitkonstanten $\tau \sim 20$ sec. Aber auch die Erholungskurve, die sich aufnehmen läßt, indem die Emission in gewissen Zeitabständen kurzzeitig eingeschaltet und abgelesen wird, hat denselben Charakter, so daß also in derselben Zeit, in der die Ermüdung erfolgt, sich die Emission auch wieder erholt.

*

Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf einer Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode infolge chemischer Vorgänge bzw. auf einer Verschlechterung des Vakuums. Anfänglich wurde eine Emission negativer Ionen vermutet, jedoch müßten diese infolge ihrer größeren Masse die Raumladungskurve bedeutend verflachen, während hier gerade das Gegenteil eintritt.

Um von dieser Ermüdungserscheinung soweit wie möglich unabhängig zu sein, wurde bei allen Versuchen stets nur der Ruhewert der Emission aufgenommen und zur Auswertung benutzt.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Institut für Schwachstromtechnik der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt, und ich möchte auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Professor H. Barkhausen meinen herzlichsten Dank aussprechen für die rege Anteilnahme und Unterstützung, die er meiner Arbeit jederzeit zuteil werden ließ.

Zusammenfassung.

1. An einer Anzahl technischer Oxydkathodenrohre wird mit der Richardsonschen Gleichung die Austrittsarbeit bestimmt, wobei außerordentlich niedrige Werte gefunden werden.

2. Die Emission solcher Kathoden wird in Abhängigkeit von der Entgasung untersucht. Dabei wird festgestellt, daß sich eine Oxydkathode niemals entgasen läßt, da der Emissionsstrom, der die Oxydschicht in radialer Richtung durchfließt, wahrscheinlich eine Zersetzung des Oxyds hervorruft und somit ständig neues Gas entwickelt.

3. Aus dem Verhalten der Kathode während längerer Glühdauer wird gefolgert, daß die hohe Emission der Oxydkathoden von den Metallpartikelchen herrührt, die durch die chemische Zersetzung entstehen und zwischen das Oxyd eingelagert sind.

4. Die Austrittsarbeit wird aus dem Abkühlungseffekt ermittelt, wobei sich im Sättigungsfalle die Ergebnisse angenähert mit den nach der Richardsonschen Gleichung ermittelten Werten decken. Ist dagegen der Emissionsstrom kleiner als der Sättigungsstrom, so ist der Abkühlungseffekt bedeutend größer, als es der Austrittsarbeit der Oxyde entspricht.

5. Es wird eine Ermüdungserscheinung untersucht, die bei fast allen Oxydkathoden auftritt und ihren Grund wahrscheinlich in der Zersetzung des Oxyds hat.

Dresden, Inst. f. Schwachstromtechnik den 12. Februar 1926.



Über die Festigkeit und Plastizität von Wismutkristallen.

Von **M. Georgieff** und **E. Schmid** in Frankfurt a. M.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1926.)

Die plastische Dehnung von Bi-Kristallen geht durch Gleitung entlang einer (111)-Fläche in der [10$\bar{1}$]-Richtung vor sich. Streckgrenze und Reißfestigkeit sind von der Lage des Gitters zur Kraftrichtung bedingt, derart, daß der Beginn der Abgleitung an eine konstante, von der gleichzeitig wirkenden Normalspannung unabhängige Schubspannung in der Gleitfläche, das Zerreißen an die Erreichung einer kritischen Normalspannung senkrecht zur Spaltfläche gebunden ist. Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung wird untersucht.

Die in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen an Metalleinkristallen haben neben der Beschreibung der Vorgänge bei der plastischen Dehnung besonders eingehend die Verfestigung bei der Kaltreckung verfolgt[1]). Neuerdings wurden insbesondere die Gesetzmäßigkeiten, die den Beginn der plastischen Deformation bzw. das Zerreißen der Kristalle regeln, zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht. Das Ergebnis dieser an Zn-Kristallen bei gewöhnlicher Temperatur und bei — 185° C und nach Fertigstellung dieser Arbeit auch an mit Cd und Sn legierten Zn-Kristallen durchgeführten Arbeiten kann kurz so zusammengefaßt werden: Der Beginn der plastischen Dehnung ist an die Erreichung einer für das Metall charakteristischen Schubspannung in der Gleitfläche gebunden, die von der gleichzeitig wirkenden Normalspannung unabhängig ist. Die Elastizitäts- bzw. Streckgrenze verliert somit beim Einkristall ihre Bedeutung als Materialkonstante und ist durch die kritischen Schubspannungen der wirkenden Gleitsysteme zu ersetzen. Für das Zerreißen der Kristalle hat sich die Erreichung einer bestimmten auf die Spaltfläche wirkenden Normalspannung als maßgebend ergeben[2]).

Die vorliegende Arbeit bezweckt nun eine Erweiterung dieses experimentellen Materials durch Untersuchung anderer Kristalle zu liefern. Als nächstes geeignetes und besonders leicht erreichbares Metall wurde Bi gewählt, das nach dem Czochralskischen Ziehverfahren leicht in Einkristallform überführbahr ist. Die so erhaltenen Einkristalle scheiden

[1]) Literaturangaben siehe z. B. bei G. Masing und M. Polanyi, Ergebn. d. exakt. Naturw. **2**, 177, 1923.

[2]) E. Schmid, Verh. d. Int. Kongr. f. angew. Mech. Delft, 1924, S. 342; P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197, 1925; O. Haase und E. Schmid, ibid. **33**, 413, 1925. Über Reißverfestigung vgl. auch E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 918, 1925.



sich deutlich in weiche, dehnbare, welche sich bei Zimmertemperatur unter Flachschnürung plastisch dehnen und in spröde, undehnbare Kristalle, die bei der Beanspruchung ohne vorherige Dehnung nach glatten Spaltflächen reißen. Auch die bei gewöhnlicher Temperatur dehnbaren Kristalle verlieren bereits bei — 80° C ihre Plastizität vollkommen und reißen ebenfalls in glatten Kristallflächen.

An Hauptgleitelementen der dehnbaren Kristalle wurde in Übereinstimmung mit M. Polanyi und E. Schmid[1]) die (111)-Fläche als Gleitfläche und die [10$\bar{1}$]-Richtung als Gleitrichtung gefunden. Dieselbe Fläche stellt auch die Spaltfläche der undehnbaren Kristalle dar und tritt auch als Spaltfläche der dehnbaren bei tiefer Temperatur auf.

Die Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten, die den Bruch bzw. ein Fließen eines Bi-Kristalles bedingen, ergab völlige Übereinstimmung mit den oben mitgeteilten Befunden an anderen Metallkristallen: Für das Zerreißen eines Bi-Kristalles im ungedehnten Zustande ist wieder die Normalspannung auf die Spaltfläche maßgebend, die an der Bruchgrenze stets einen konstanten Grenzwert, im Mittel 324 g/mm², erreicht, der noch im Bereich von — 80° C bis + 20° C als von der Temperatur unabhängig gefunden wurde. Die Zerreißfestigkeit ist daher wesentlich von der Orientierung der Reißfläche zur Kraftrichtung abhängig.

Für den Eintritt deutlichen Fließens dehnbarer Bi-Kristalle ist allein die in der Gleitfläche wirkende Schubspannung maßgebend. An der Streckgrenze erreicht sie stets denselben konstanten Grenzwert, bei Zimmertemperatur im Mittel 221 g/mm² Gleitfläche. Die Streckgrenze ist also gleichfalls von der Orientierung des Gitters zur Längsrichtung des Kristalldrahtes (Kraftrichtung) abhängig. Ebenso wie die Zerreißfestigkeit verliert demnach auch sie die Bedeutung einer Materialkonstanten. Während die Zerreißfestigkeit durch die Grenznormalspannung auf die Reißfläche bestimmt ist, ist die Streckgrenze durch die Grenzschubspannung pro Quadratmillimeter der Gleitfläche (in der Gleitrichtung) zu ersetzen.

Durch Dehnungsversuche bei erhöhter Temperatur wurde ferner auch die Temperaturabhängigkeit dieser Grenzschubspannung untersucht. Im Temperaturbereich von 20° C bis etwa 200° C sinkt sie annähernd linear auf etwa die Hälfte ihres Ausgangswertes, um dann bis nahe an den Schmelzpunkt (271° C) hin merklich konstant zu bleiben.

---

[1]) Zitiert in G. Masing und M. Polanyi (l. c.).



Aus den für gewöhnliche Temperatur gültigen Werten für die kritische Normal- und Schubspannung der (111)-Fläche folgt, daß Kristalle, in denen diese Fläche mit der Längsachse einen Winkel $> 55^0 42'$ einschließt, undehnbar, solche mit Winkeln $< 55^0 42'$ dehnbar sein müssen. Bei ersteren wird bei Steigerung der Belastung zuerst die Grenznormalspannung erreicht, bei den letzteren die Grenzschubspannung. Dies steht in vollem Einklang mit der Tatsache, daß kein undehnbarer Kristall mit Stellungswinkeln der (111)-Fläche $< 55^0$ gefunden wurde und kein dehnbarer mit größerem Stellungswinkel. Die Eigenschaft der Plastizität eines Bi-Kristalles bei Zimmertemperatur ist somit wesentlich durch die Orientierung des Kristallgitters zur Zugrichtung bestimmt.

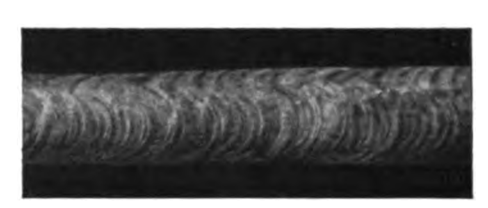


Fig. 1.
Bei 20° C gedehnter Bi-Kristall.
Blick senkrecht zur Bandfläche. Vergr. = 12.

I. Spaltflächen und Gleitelemente des Bi-Kristalles.

Alle untersuchten Bi-Einkristalle wurden nach der Czochralskischen Ziehmethode aus Bi-„Kahlbaum" hergestellt. Die annähernd kreiszylindrischen Kristalle (mit etwa 1 mm² Querschnitt) zerfallen in zwei bei Zimmertemperatur deutlich verschiedene Arten: 1. spröde, undehnbare Kristalle, die im Zugversuch ohne vorherige bleibende Deformation nach einer glatten Spaltfläche zerreißen[1]), 2. weiche, dehnbare Kristalle, die bis zu etwa 100 Proz. Dehnung unter bandartiger Flachschnürung und deutlicher Gleitlinienausbildung ergeben (vgl. Fig. 1). Bereits bei — 80° C sind jedoch auch diese Kristalle schon vollkommen undehnbar und zerreißen in einer glatten Spaltfläche. Diese Spaltfläche ergab sich stets als identisch mit der bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur wirkenden Gleitfläche[2]).

A. Pseudooktaederfläche als Spalt- bzw. Gleitfläche. Bi kristallisiert rhomboedrisch mit nur sehr geringer Abweichung vom kubischen System, die in einer Verzerrung in Richtung einer Raum-

[1]) Bei erhöhter Temperatur zeigen auch diese Kristalle plastische Dehnung unter Gleitlinienausbildung. Von den ebenfalls spröden aus zwei oder mehreren Körnern bestehenden Drähten wird in dieser Arbeit abgesehen.

[2]) In aller Ausführlichkeit ist dies in der Inauguraldissertation von M. Georgieff, Berlin 1924, bewiesen.

diagonale (der trigonalen Achse) besteht. Der Winkel zwischen der ausgezeichneten Pseudooktaederfläche (111)[1]) und einer von den drei übrigen unter sich gleichwertigen beträgt 71° 37,5′; der zwischen je zwei gleichwertigen 69° 27′. Die vom Würfel abgeleiteten Achsen des Grundrhomboeders schließen 87° 34′ miteinander ein, die vom Oktaeder abgeleiteten 57° 16′.

Durch eine große Zahl von mikroskopischen und goniometrischen Messungen wurden die von M. Polanyi und dem einen von uns angegebenen Gleitelemente: (111) als Gleitfläche und [10$\bar{1}$] als Gleitrichtung bestätigt. Auch als Spaltflächen wurden nur Pseudooktaederflächen beobachtet.

Tabelle 1 gibt für eine Reihe von Kristallen einerseits den Winkel zwischen zwei an derselben Reißstelle auftretenden Spaltflächen und andererseits den Winkel zwischen Gleitfläche und Bandreißfläche wieder. Die dabei erhaltenen Werte fallen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den für den Neigungswinkel von zwei Pseudooktaederflächen oben angegebenen zusammen. Einen weiteren Nachweis für die Identität der Spalt- und Gleitfläche mit einer Pseudooktaederfläche liefert Tab. 2, die den Winkel

Tabelle 1.
Winkel zwischen Spalt- und Gleitflächen von Bi-Kristallen.

Winkel zwischen zwei Spaltflächen (in ungedehnten Kristallen)	Winkel zwischen Gleitfläche und Bandreißfläche	
	beide Flächen an der Reißstelle vorhanden	die Lage der Gleitfläche aus elliptischer Streifung bestimmt
71° 30′	70°	71°
70 30	71 30′	70 30′
70	68 30	68 30
71	70	69
69 30	71 30	71 30
70 30		

Tabelle 2. Winkel zwischen den Streifungen auf einer freigelegten Reiß- bzw. Gleitfläche von Bi-Kristallen.

Winkel zwischen der stärksten Streifung und der			
nächst starken	schwächsten	nächst starken	schwächsten
59° 10′	61° 20′	58° 50′	—
60 40	—	60 10	59° 0′
59 30	58 30	58 35	61 0
58 05	60 30	59 20	—

[1]) Bei der hier verwendeten Indizierung wurde stets auf das aus dem Würfel abgeleitete Grundrhomboeder bezogen.

von auf der freigelegten Fläche auftretenden Streifungen enthält. Die Werte streuen wenig um 60°.

Wenn sich so auch sowohl durch Bestimmung der Flächenwinkel als auch der Winkel der Streifungen die Reiß- bzw. Gleitfläche als Pseudooktaederfläche zu erkennen gibt, so ist doch durch diese Messungen eine weitere Unterscheidung der ausgezeichneten (111)-Fläche von den drei übrigen nicht möglich. Die Tatsache jedoch, daß die Gleitfläche stets mit der bei tiefer Temperatur auftretenden Spaltfläche identisch ist, legt im Verein mit der bekannten besten Spaltbarkeit nach (111) die Annahme nahe, daß auch die wirksame Gleitfläche diese ausgezeichnete (111)-Fläche ist.

B. Pseudooktaederkante als Gleitrichtung. Die Feststellung, daß die Gleitrichtung der (111)-Fläche mit einer Pseudooktaederkante $[10\bar{1}]$ zusammenfällt, gelingt auf folgende Weise besonders einfach: Bei symmetrisch im gedehnten Kristallband liegenden Gleitellipsen fällt die Gleitrichtung mit der großen Gleitellipsenachse zusammen. In allen beobachteten Fällen, in denen die Freilegung einer symmetrisch im gedehnten Kristallband liegenden Gleitfläche gelang, zeigte sich nun, daß eine der als Pseudooktaederkanten ermittelten Streifungen parallel zur großen Ellipsenachse verläuft (Fig. 2). Da diese aber die Gleitrichtung darstellt, ist somit deren Identität mit einer Pseudooktaederkante $[10\bar{1}]$ erwiesen. Diese Richtung stellt die dichtest belegte Gitterkante, die (111)-Fläche die dichtest belegte Gitterfläche dar[1]). Die bisher stets beobachtete Tatsache, daß die mit Gitterpunkten dichtest belegten Ebenen und Richtungen durch ein Minimum der Schubfestigkeit ausgezeichnet sind, findet sich somit auch bei Bi bestätigt, worauf bereits G. Masing und M. Polanyi hingewiesen haben.



Fig. 2.

Bei 200° C gedehnter Bi-Kristall. Blick senkrecht zur Bandfläche. Nahezu symmetrische Lage der derben Gleitellipsen. Ein Teil der Reißstelle besteht aus der freigelegten Gleitfläche. Streifungen auf derselben direkt und als Schnittkante mit anderen, an der Reißstelle vorhandenen Flächen erkennbar. Eine Art von Streifungen verläuft in Richtung der großen Gleitellipsenachse (Gleitrichtung). Vergr. = 10.

[1]) Gitterbestimmungen: A. Ogg, Phil. Mag. **42**, 163, 1920; R. W. James, ebenda **42**, 193, 1921; L. W. Mc Keehan, Journ. Franklin Inst. 1923; O. Hassel und H. Mark, ZS. f. Phys. **23**, 269, 1924.

II. Reißfestigkeit von Bi-Kristallen.

Alle Zerreiß- und Dehnungsversuche wurden in einem Schopperschen Festigkeitsprüfer (1 kg Meßbereich) mit automatischem Schaulinienzeichner durchgeführt. Für die Versuche bei von 20° C abweichender Temperatur wurde zwischen die Klemmen der Festigkeitsmaschine ein kleines, den Versuchskristall umhüllendes zylindrisches Gefäß geschaltet [1]). Zur Erzielung tiefer Temperatur wurde es mit einer Kältemischung [2]) zur Erzielung erhöhter Temperatur mit Paraffinöl, das elektrisch geheizt wurde, gefüllt.

A. Reißfestigkeit dehnbarer Bi-Kristalle bei — 80° C. Bereits bei — 80° C sind die bei gewöhnlicher Temperatur weichen und bis etwa 100 Proz. dehnbaren Kristalle völlig spröde und undehnbar. Sie reißen bei Steigerung der Belastung ohne vorherige Dehnung nach einer glatten Spaltfläche, die oben als (111)-Fläche erkannt worden ist.

Eine große Anzahl von Zerreißversuchen ergab, daß die Reißfestigkeit (pro mm² Querschnitt) keineswegs konstant, sondern von der Lage der Spaltfläche im Drahte abhängig ist. Zerlegt man die im Moment des Zerreißens wirkende Spannung (Z) in eine Normalspannung (N) senkrecht zur Spaltfläche und in eine Schubspannung (S) in der Spaltfläche, so erhält man, wenn χ der Winkel zwischen Spaltfläche und Längs-(Kraft-)richtung ist, die Beziehungen

$$N = Z \,.\, \sin^2 \chi, \qquad (1)$$

$$S = Z \,.\, \sin \chi \cos \chi. \qquad (2)$$

Tabelle 3 enthält das Ergebnis der durchgeführten Zerreißversuche. Man sieht deutlich, daß die Reißfestigkeit systematisch mit dem Stellungswinkel χ der Spaltfläche (der einen Bereich von 28° bis 47° überdeckt) sich verändert. Die Normalspannung hingegen bleibt merklich konstant, unabhängig von der gleichzeitig wirkenden Schubspannung. Ihr Mittelwert beträgt 321 g/mm² Spaltfläche.

B. Reißfestigkeit spröder Bi-Kristalle bei 20° C und — 80° C. In gleicher Weise wie die dehnbaren Kristalle wurden auch die spröden Zerreißversuchen unterworfen. Das Ergebnis der bei Zimmertemperatur und — 80° C durchgeführten Versuche ist in den Tabellen 4 und 5 enthalten. Wieder sieht man, daß die im Moment des Zerreißens wirksame Normalspannung zur Spaltfläche eine konstante ist,

---

[1]) E. Schmid, Delfter Vortrag, l. c.

[2]) Als Kältebad diente eine Mischung von fester CO_2 und Aceton.

die sich in dem untersuchten Temperaturbereich von — 80° C bis + 20° C außerdem als unabhängig von der Temperatur ergibt.

Tabelle 3. Reißfestigkeit von dehnbaren Bi-Kristallen bei — 80° C.

χ	Z in g/mm²	N in g/mm² Spaltfläche	S in g/mm² Spaltfläche	χ	Z in g/mm²	N in g/mm² Spaltfläche	S in g/mm² Spaltfläche
28°	1310	289	543	34° 30′	987	317	461
29	1469	349	625	35	1031	339	484
30 30′	1141	284	486	36 30	911	320	435
31	1177	315	521	38	847	320	411
31 30	1243	339	554	38	792	302	385
32	1231	342	551	38	777	297	378
32	1186	335	533	39	819	325	401
32 30	1197	346	542	43 30	692	329	345
33 30	1144	345	525	44	680	329	340
33 30	1072	319	482	44 30	652	329	326
33 30	944	288	435	44 30	622	307	311
33 30	1011	308	465	46 30	625	331	312
34	1051	328	487				

$\overline{N} = 321$ g/mm²

χ — Winkel zwischen Spaltfläche und Längs-(Kraft-)richtung,
Z — Reißfestigkeit,
N — Normalspannung auf die Spaltfläche beim Zerreißen,
S — Schubspannung in der Spaltfläche beim Zerreißen.

Tabelle 4.
Reißfestigkeit von spröden Bi-Kristallen bei Zimmertemperatur[1]).

χ	Z in g/mm²	N in g/mm² Spaltfläche	S in g/mm² Spaltfläche	χ	Z in g/mm²	N in g/mm² Spaltfläche	S in g/mm² Spaltfläche
55°	473	316	223	64° 30′	452	368	175
56 30′	477	331	220	66 30	398	335	145
60 30	467	353	200	70	415	366	134
60 30	411	311	176	70	402	354	130
61 30	409	315	177	70 30	329	292	105
62	407	316	170	70 30	333	294	106

$\overline{N} = 329$ g/mm²

Tabelle 5. Reißfestigkeit von spröden Bi-Kristallen bei — 80° C[1]).

χ	Z in g/mm²	N in g/mm² Spaltfläche	S in g/mm² Spaltfläche
58° 30′	488	348	212
59 30	444	328	195
60	441	331	191
66 30	364	306	67
79	333	321	61

$\overline{N} = 327$ g/mm².

[1]) Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie in Tabelle 3.

Der numerische Wert der kritischen Normalspannung ist derselbe wie er schon oben für die Spaltfläche dehnbarer Bi-Kristalle bei — 80° C erhalten wurde, ein Umstand, der die kristallographische Identität der

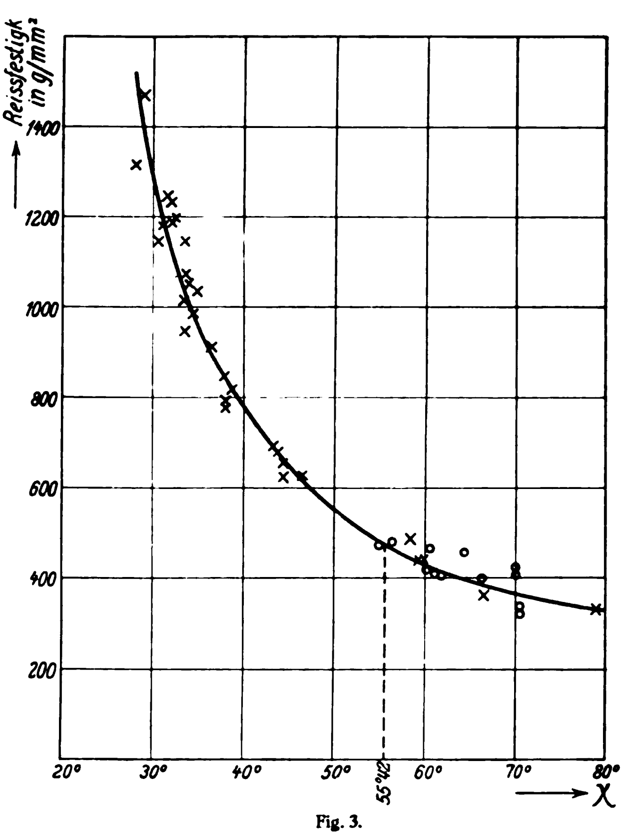


Fig. 3.
Abhängigkeit der Reißfestigkeit von Bi-Kristallen von der Lage der Spaltfläche. χ = Winkel zwischen Spaltfläche und Längs-(Zug-)richtung. Die glatte Kurve ist unter Annahme einer konstanten Grenznormalspannung zur Spaltfläche von 324 g/mm² berechnet. Die × beziehen sich auf eine Temperatur von — 80° C, die ○ auf 20° C. Alle Kristalle mit χ Winkeln $< 50^0$ sind bei gewöhnlicher Temperatur dehnbar, alle übrigen spröde. 55° 42' ist der aus kritischer Normal- und Schubspannung der (111)-Fläche ermittelte Grenzwinkel.

Spaltflächen bei den verschiedenen Arten von Kristallen (spröden und dehnbaren) erneut dartut.

Als Mittelwert für die kritische Normalspannung erhält man aus allen 42 Versuchen (der Stellungswinkel der Spaltfläche variiert von 28° bis etwa 80°) 324 g/mm² Spaltfläche.

Es hat sich somit ergeben, daß die Reißfestigkeit von Bi-Kristallen im ungedehnten Zustand wesentlich von der Orientierung der Reißfläche

zur Längsrichtung abhängt. Diese Abhängigkeit ist derart, daß im Moment des Zerreißens die Normalspannung zur Spaltfläche einen bestimmten Grenzwert (324 g/mm²) erreicht. Die Reißfestigkeit in g/mm² Querschnitt ist somit durch den Ausdruck

$$Z = \frac{324}{\sin^2 \chi} \tag{3}$$

bestimmt.

Eine graphische Darstellung dieser Verhältnisse ist nochmals in Fig. 3 gegeben. Die glatte Kurve ist nach (3) berechnet. Sie gleicht die Beobachtungen gut aus.

III. Plastizität von Bi-Kristallen.

Die plastische Dehnung von Bi-Kristallen geht, wie bereits besprochen, durch Biegegleitung entlang einer Pseudooktaederfläche in Richtung einer Pseudooktaederkante vor sich. Der Kristall schnürt sich dabei zum flachen Bande ein. In den Fig. 1 und 2 sind gedehnte Kristalle im Blicke senkrecht zur Bandfläche dargestellt. Die Lage der Gleitfläche ist durch die elliptische Streifung deutlich erkennbar.

Die Durchführung der Dehnungsversuche erfolgte wieder in dem Schopperschen Festigkeitsprüfer unter automatischer Aufzeichnung der Dehnungskurve. Die Einspannlänge der Kristallstäbe betrug bei den Versuchen in der Hitze 19 mm; bei gewöhnlicher Temperatur wurden bis 30 mm lange Stücke verwendet. Die anfängliche Belastungsgeschwindigkeit betrug etwa 100 g in 5 Minuten.

Der Beginn deutlicher plastischer Dehnung (Streckgrenze) äußert sich durch einen mehr oder minder scharfen Knick in der Dehnungskurve. Sei F die an der Streckgrenze herrschende Spannung [1]), so ergibt sich, wenn χ der Winkel zwischen Gleitfläche und Längsrichtung ist [2]), für die beiden auf die Gleitfläche als Normal- und Schubspannung bezogenen Komponenten N und S analog wie oben:

$$N = F \,.\, \sin^2 \chi, \tag{1a}$$

$$S = F \,.\, \sin \chi \cos \chi. \tag{2a}$$

Diese Berechnungsweise für die Schubspannung setzt allerdings voraus, daß die Gleitrichtung mit der Richtung größter Schubkraft in der Gleitfläche, also der großen Ellipsenachse, zusammenfällt, eine

[1]) Gegeben durch die am Festigkeitsprüfer bestimmte Last an der Knickstelle der Dehnungskurve und den Querschnitt des Kristalldrahtes.

[2]) Die Bestimmung von χ erfolgte durch goniometrische Vermessung der bei tiefer Temperatur freigelegten Gleitfläche.

Vereinfachung, die bei den hier untersuchten Kristallen, die im gedehnten Zustand fast durchweg symmetrische Lage der Gleitellipsen im Bande aufwiesen, völlig berechtigt war [1]).

A. Streckgrenze bei 20° C. Konstanz der kritischen Schubspannung. Das Ergebnis von 30 Dehnungsversuchen zur Bestimmung der Streckgrenze bei Zimmertemperatur ist in Tabelle 6 niedergelegt. Man sieht, daß die Spannung (F) mit wachsendem Stellungswinkel der Gleitfläche abnimmt, die Normalspannung (N) dauernd zunimmt, die Schubspannung (S) dagegen keinen systematischen Gang mit der Ausgangslage der Gleitfläche aufweist, sondern mit geringer Streuung um einen Mittelwert von 221 g/mm² Gleitfläche schwankt.

Tabelle 6. Streckgrenze von Bi-Kristallen bei 20° C.

χ	F in g/mm²	S in g/mm² Gleitfläche	N in g/mm² Gleitfläche	χ	F in g/mm²	S in g/mm² Gleitfläche	N in g/mm² Gleitfläche
28°	566	235	126	40°	447	220	185
28	505	210	113	40 30′	480	237	202
29	539	229	128	41	432	214	185
29	502	213	118	41	408	202	175
30 30′	532	232	136	42 30	439	218	198
31 30	472	210	129	43 30	448	224	213
32	462	207	128	43 30	421	210	200
33 30	456	209	138	44	427	213	206
33 30	497	230	153	44 30	410	205	201
35	485	228	159	44 30	449	225	221
35	461	216	152	44 30	439	219	217
37	442	212	158	45 30	444	222	224
38	441	214	167	46	454	227	234
38	492	239	188	46 30	472	236	250
39	459	224	182	46 30	477	238	252

$\overline{S}_{20} = 221$ g/mm²

χ = Winkel zwischen Gleitfläche und Längs- (Kraft-)richtung,
F = Streckgrenze,
S = Schubspannung in der Gleitfläche an der Streckgrenze,
N = Normalspannung zur Gleitfläche an der Streckgrenze.

Noch deutlicher tritt dieser Tatbestand in der graphischen Darstellung Fig. 4 hervor. Die unter der Annahme einer konstanten Grenzschubspannung von 221 g/mm² an der Streckgrenze (F) durch die Beziehung

$$F = \frac{221}{\sin\chi\cos\chi} \tag{4}$$

berechnete Kurve gleicht die Beobachtungen gut aus.

[1]) Diese Vereinfachung kann im Höchstfall (wenn die Gleitrichtung 30° mit der großen Ellipsenachse einschließt) einen Fehler von 13 Proz. bedingen.

Die Versuche ergeben somit, daß für den Eintritt deutlicher plastischer Dehnung von Bi-Kristallen bei Zimmertemperatur allein die Schubspannung in der Gleitfläche unabhängig von der gleichzeitig wirkenden Normalspannung maßgebend ist. Ihr kritischer Wert beträgt 221 g/mm² Gleitfläche. Ebenso wie die Reißfestigkeit von Bi-Kristallen (im un-

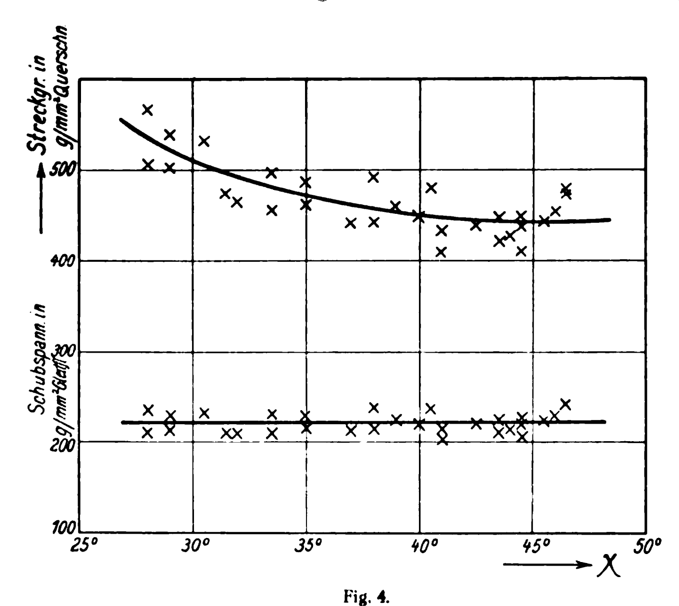


Fig. 4.

Streckgrenze und kritische Schubspannung von Bi-Kristallen in Abhängigkeit von der Lage der Gleitfläche. χ = Winkel zwischen Gleitfläche und Längs- (Zug-) richtung. Die glatte Kurve ist unter Annahme einer konstanten Grenzschubspannung in der Gleitfläche von 221 g/mm² berechnet.

gedehnten Zustand) ist sonach auch die Streckgrenze keine Konstante, sondern wesentlich von der Lage des Kristallgitters im Drahte abhängig.

Die bereits hervorgehobene Tatsache der Identität von Gleit- und Reißfläche bei Bi-Einkristallen läßt nun auf Grund der experimentell bestimmten Werte für kritische Normal- und Schubspannung voraussagen, wie sich ein Kristall mit vorgegebener Lage der Gleitfläche im Zugversuch verhält. Wird bei Steigerung der Belastung zuerst die kritische Normalspannung erreicht, so reißt der Kristall ohne vorherige plastische Dehnung, wird dagegen zuerst die kritische Schubspannung erreicht, so setzt Dehnung ein. Der Winkel χ_g für die Gleitfläche, der diese beiden Fälle voneinander scheidet, ist durch die Bedingung Reißfestigkeit

= Streckgrenze ($Z = F$) bestimmt. Sein Wert ist demnach aus (3) und (4) durch die Gleichung

$$\tan \chi_g = \frac{324}{221} = 1{,}466.$$

bestimmt. Daraus ergibt sich $\chi_g = 55^0 42'$. Für Neigungswinkel der Gleitfläche zur Längsrichtung $> 55^0 42'$ müßte der Kristall im Zugversuch ohne Dehnung reißen, für Neigungswinkel $< 55^0 42'$ müßte plastische Dehnung erfolgen. In der Tat hat sich dieser so indirekt bestimmte Grenzwinkel durchaus bestätigt. Es wurde kein spröder

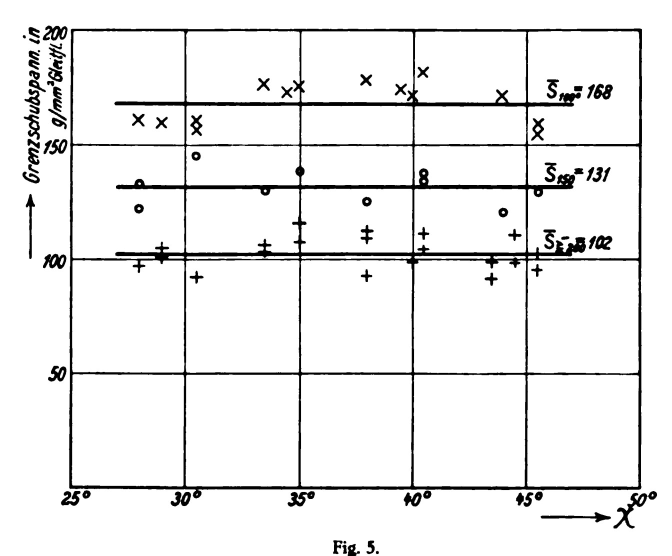


Fig. 5.
Unabhängigkeit der Grenzschubspannung von Bi-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen von der Lage der Gleitfläche. χ = Winkel zwischen Gleitfläche und Längs-(Zug-)richtung.

Bi-Kristall mit einem Stellungswinkel der Spaltfläche $< 55^0$ gefunden und kein dehnbarer mit einem Stellungswinkel $> 55^0$ [vgl. die Tabellen 3 bis 5] [1]).

B. Kritische Schubspannung bei erhöhter Temperatur. Um die Plastizität dehnbarer Bi-Kristalle, die nach dem obigen durch die kritische Schubspannung an der Streckgrenze zu beschreiben ist, auch in ihrer Temperaturabhängigkeit zu verfolgen, wurden im weiteren Dehnungs-

[1]) Eine völlig analoge Beobachtung wurde von dem einen von uns an Zn-Kristallen bei — 185° C gemacht. Hier entscheidet ebenfalls der Stellungswinkel der Gleitfläche, ob ein Kristall dehnbar ist oder nicht (E. Schmid, Delfter Vortrag, l. c.).

Tabelle 7. Streckgrenze von Bi-Kristallen bei 100° C [1]).

χ	F in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche	χ	F in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche
28°	387	161	86	38°	365	178	139
29	375	159	89	39 30′	354	174	144
30 30′	359	156	92	40	348	171	144
30 30	367	160	93	40 30	366	181	154
33 30	383	176	116	44	342	171	165
34 30	375	173	119	45 30	318	159	160
35	372	175	122	45 30	307	154	155
35	362	170	119				

$\overline{S}_{100} = 168$ g/mm²

Tabelle 8. Streckgrenze von Bi-Kristallen bei 150° C.

χ	F in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche	χ	F in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche
28°	316	132	71	38°	258	125	102
28	293	122	65	40 30′	275	136	116
30 30′	333	145	85	40 30	271	134	114
33 30	284	130	86	44	239	120	116
35	294	138	97	45 30	258	129	130

$\overline{S}_{150} = 131$ g/mm²

versuche bei 100, 150, 200 und 250° C durchgeführt (Schmelzpunkt des Bi 271° C). Die Konstanthaltung dieser Versuchstemperaturen während der Dehnung erfolgte mit einer Genauigkeit von ± 5°. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 7, 8, 9 und 10 enthalten. Durchgehends tritt zunächst die Abhängigkeit der Streckgrenze von der Lage der Gleitfläche deutlich hervor. Die Schubspannung dagegen bleibt bei ein und derselben Temperatur wieder merklich konstant wie außerdem noch aus der graphischen Darstellung in Fig. 5 hervorgeht. Die Mittelwerte, um die die kritische Schubspannung bei den einzelnen Temperaturen schwankt, sind

$$\begin{aligned} \overline{S}_{20} &= 221 \text{ g/mm}^2, \\ \overline{S}_{100} &= 168 \quad " \\ \overline{S}_{150} &= 131 \quad " \\ \overline{S}_{200} &= 101 \quad " \\ \overline{S}_{250} &= 103 \quad " \end{aligned}$$

[1]) Die Bedeutung der Buchstaben in den Tabellen 7 bis 10 ist dieselbe wie in Tabelle 6.

Tabelle 9. Streckgrenze von Bi-Kristallen bei 200° C.

χ	F in g/mm²	S (in g/mm² Gleitfläche)	N (in g/mm² Gleitfläche)	χ	F in g/mm²	S (in g/mm² Gleitfläche)	N (in g/mm² Gleitfläche)
28°	234	97	52	40°	199	98	82
29	236	100	56	40 30′	225	111	95
30 30′	213	92	54	43 30	196	98	93
33 30	228	105	70	44 30	196	98	97
35	228	107	75	45 30	190	95	96
38	231	112	88				

$\bar{S}_{200} = 101$ g/mm²

Tabelle 10. Streckgrenze von Bi-Kristallen bei 250° C.

χ	F in g/mm²	S (in g/mm² Gleitfläche)	N (in g/mm² Gleitfläche)	χ	F in g/mm²	S (in g/mm² Gleitfläche)	N (in g/mm² Gleitfläche)
28°	239	99	53	38°	224	109	85
29	248	105	58	40 30′	211	104	89
33 30′	230	106	56	43 30	182	91	86
35	244	115	80	44 30	221	110	109
38	189	92	72	45 30	204	102	103

$\bar{S}_{250} = 103$ g/mm²

Höhere Erhitzung als auf 200° brachte überraschenderweise kein weiteres Absinken der kritischen Schubspannung mehr. Der für 250° erhaltene Mittelwert ist derselbe wie der für 200° C gefundene [1]).

Fig. 6 stellt schließlich auch noch graphisch die beobachtete Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung an der Streckgrenze im Bereich von Zimmertemperatur bis zum Schmelzpunkt dar. Man sieht, daß von 20 bis etwa 200° C die Schubspannung linear mit der Temperatur absinkt und dann bei weiterer Temperaturerhöhung bis nahe an den Schmelzpunkt konstant bleibt. Die Versuche sind mit der Annahme nicht in Widerspruch, daß das Absinken auf den für die Schmelze gültigen Wert Null sich unstetig bei der Temperatur des Schmelzpunktes vollzieht, daß also auch Kristalle von der Temperatur des Schmelzpunktes eine endliche Streckgrenze besitzen [2]).

[1]) Bei dem Bestreben, Dehnungsversuche in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes (271° C) durchzuführen, gelangen schließlich noch acht Dehnungsversuche bei etwa 265°. Die dabei erhaltene kritische Schubspannung betrug 112 g/mm². Dieser leichte Anstieg der Schubfestigkeit bei Annäherung unmittelbar an den Schmelzpunkt ist wohl nicht reell, sondern durch Versuchsfehler bedingt.

[2]) Vgl. hierzu A. Joffé (ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924; Verh. d. Int. Kongr. f. angew. Mech. Delft 1924, S. 64), der fand, daß die röntgenographisch bestimmte Elastizitätsgrenze von Steinsalz und Al- und Mg-Kristallen mit steigender Temperatur kontinuierlich abfällt und sich bei Annäherung an den Schmelzpunkt der Null nähert.

In Übereinstimmung hiermit steht die Tatsache, daß sich für die Härte polykristallinen Materials bei der Temperatur des Schmelzpunktes stets von Null verschiedene, endliche Werte ergeben haben [1]). Allerdings sind die bei den Härtebestimmungen erhaltenen Abnahmen erheblich größere als sie hier für die kritische Schubspannung gefunden wurden [2]). Da für die Härte aber nicht nur die Formfestigkeit, sondern auch die Verfestigbarkeit von Bedeutung ist, und auch diese bei erhöhter Temperatur erheblich sinkt, so ist der um so vieles ausgeprägtere Einfluß der Temperatur dem Sinne nach verständlich.

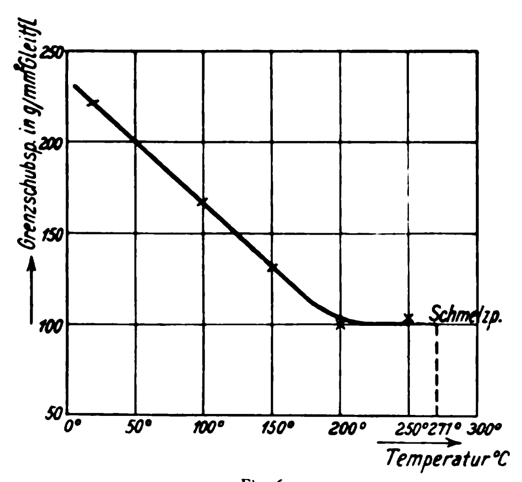


Fig. 6.
Temperaturabhängigkeit der Grenzschubspannung von Bi-Kristallen.

Auch nach tieferer Temperatur hin kann die zwischen + 20 und 200° C erfüllte Linearität der Beziehung zwischen kritischer Schubspannung und Temperatur nicht bestehen bleiben. Dies geht aus dem zufolge geradlinigen Verlaufes für — 80° C extrapolierten Wert von 285 g/mm² hervor. Wie Tabelle 3 zeigt, führt auch eine Schubspannung von 625 g/mm² bei dieser Temperatur noch zu keiner Abgleitung.

Eine Rekristallisation haben wir bei der Warmreckung von Bi-Kristallen niemals beobachtet. Einige orientierende Versuche zeigten uns, daß auch an bei Zimmertemperatur gedehnten Kristallen nur sehr schwer Kornneubildung zu erzielen ist

IV. Zusammenfassung.

1. Die Pseudooktaederfläche (111) stellt die beste Spalt- und Gleitfläche, eine Pseudooktaederkante [10$\bar{1}$] die beste Gleitrichtung des

---

[1]) Vgl. P. Ludwik, ZS. f. phys. Chem. **91**, 232, 1916; F. Sauerwald, ZS. f. Metallkde. **16**, 315, 1924.

[2]) So fand P. Ludwik für die Härte von Bi bei der Temperatur des Schmelzpunktes nur den achten Teil des für gewöhnliche Temperatur gültigen Wertes.

Bi-Kristalles dar. Es sind dies die dichtest belegte Ebene und Kante des Bi-Gitters.

2. Das Zerreißen von Bi-Kristallen im ungedehnten Zustand ist an die Erreichung einer kritischen Normalspannung senkrecht zur Spaltfläche (111) von 324 g/mm² geknüpft. Die Reißfestigkeit ist somit wesentlich Orientierungsfunktion. Zwischen — 80 und + 20° C ist diese Grenznormalspannung von der Temperatur unabhängig.

3. Der Beginn deutlicher plastischer Dehnung (Streckgrenze) von Bi-Kristallen ist an die Erreichung einer bestimmten kritischen Schubspannung in der Gleitfläche gebunden. Von 20 bis 200° C sinkt diese Grenzschubspannung linear von 221 g/mm² auf 101 g/mm², um dann bis nahe zum Schmelzpunkt konstant zu bleiben.

4. Aus der Tatsache, daß für die als Hauptgleit- und Spaltfläche des Bi-Kristalles auftretende (111)-Fläche im ungedehnten Zustand eine nicht überschreitbare Grenznormal- und Grenzschubspannung existiert, folgt, daß der Umstand, ob ein Bi-Kristall dehnbar oder spröde ist, von der Lage des Kristallgitters im Drahte abhängt. Aus den numerischen Werten der kritischen Spannungen ergibt sich, daß bei Steigerung der Belastung für Winkel zwischen Gleitfläche nnd Längsrichtung $> 55^\circ 42'$ Zerreißen ohne vorherige plastische Dehnung, für Winkel $< 55^\circ 42'$ dagegen plastische Dehnung eintreten müßte. Die Versuche sind hiermit in Übereinstimmung.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1923/24 im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt.

Hamburg/Frankfurt a. M., im Januar 1926.

Energiesatz und Rydbergprinzip in der Quantenmechanik.

Von **F. London** in Stuttgart.

(Eingegangen am 17. März 1926.)

Es wird beim Beweise des Energiesatzes bereits die Existenz einer Erhaltungsgröße W vorausgesetzt, welche eine Umschreibung des Rydbergschen Kombinationsprinzips bedeutet. Indes läßt sich zeigen, daß diese weitgehende Voraussetzung entbehrlich ist. Der Energiesatz wird bewiesen unabhängig vom Kombinationsprinzip. Es erweist sich als zweckmäßig, einen allgemeineren Differentialkalkül zu benutzen, in welchem die beiden von Born definierten Differentialquotienten als „Verjüngungen" enthalten sind.

In der Quantenmechanik wird beim Beweise des Energiesatzes[1]) bereits die Existenz einer Erhaltungsgröße W vorausgesetzt, welche ihrerseits eine Umschreibung des Rydbergschen Kombinationsprinzips erlaubt. Hierdurch erscheint die Aussage des Energiesatzes weitgehend antizipiert. In der Tat ist nicht mehr als die Identität von H mit $W +$ Const. bewiesen — vorausgesetzt, daß diese Erhaltungsgröße W existiert.

Unbeschadet der Anregung, welche gerade vom Kombinationsprinzip bei der induktiven Auffindung des Matrizenkalküls ausgegangen ist, wird es in einer endgültigen Quantenmechanik nicht die Rolle eines Axioms zu spielen haben. Dann aber wird der Energiesatz zu einer wesentlich tiefer liegenden Aussage werden, die ebenso weit davon entfernt ist trivial zu sein, wie der Energiesatz der klassischen Mechanik.

Durch die Quantenbedingung

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}\mathbf{1}$$

gewinnt die Bornsche Differentiation erster Art nach p oder q die arithmetisierte Form

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial f(p,q)}{\partial p} = fq - qf, \quad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial f(p,q)}{\partial q} = pf - fp.$$

Entsprechend führen die kanonischen Grundgleichungen auf eine arithmetisierte Form der Differentiation von p und q nach der Zeit:

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{p} = Hp - pH, \quad \frac{h}{2\pi i}\dot{q} = Hq - qH. \tag{1}$$

---

[1]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926, im folgenden „l. c."; M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925.

Würde man versuchen, nach dem klassischen Vorbild die Erhaltung der Energie zu beweisen durch Bildung des Ausdruckes:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial H}{\partial p}\dot{p} = \frac{\partial H}{\partial q}\cdot\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p}\cdot\frac{\partial H}{\partial q},$$

so sieht man, daß diese Übertragung unstatthaft ist [1]). Es gilt durchaus nicht das Gesetz:

$$\frac{d f(q(t))}{dt} = \frac{\partial f}{\partial q}\cdot\frac{dq}{dt}, \qquad (3^*)$$

wenn man zu Matrizen und den bisher üblichen Matrizendifferentiationen übergeht.

In Übereinstimmung zur bisherigen Anwendung in der Quantenmechanik wird man wünschen, unter der Ableitung der Matrix $\boldsymbol{f}$ nach einem Skalar x (z. B. der Zeit t) diejenige Matrix zu verstehen, deren Komponenten sich durch gliedweise Differentiation berechnen gemäß:

$$\left(\frac{d\boldsymbol{f}}{dx}\right)_{ik} = \frac{d f_{ik}}{dx}. \qquad (2)$$

Ist $\boldsymbol{f}$ mittelbar über $\boldsymbol{q}$ von x abhängig, wobei $\boldsymbol{q}$ eine Matrix ist, so folgt aus (2)

$$\left(\frac{d\boldsymbol{f}}{dx}\right)_{ik} = \sum_{l,m} \frac{\partial f_{ik}}{\partial q_{lm}}\,\frac{d q_{lm}}{dx}. \qquad (3)$$

Das also ist die Übertragung der Regel (3*) für die mittelbare Differentiation auf die Matrizenanalysis.

Die Differentialquotienten $\frac{\partial f_{ik}}{\partial q_{lm}}$, welche in (3) zwangsläufig auftreten, sind die allgemeinsten Gebilde, die bei der Differentiation einer Matrix nach einer Matrix vorkommen können [2]). Sie bilden die Komponenten einer vierdimensionalen Matrix. Wie man sich leicht überzeugt, ergeben sich übrigens aus dieser vierdimensionalen Matrix die beiden Bornschen Differentialquotienten, welche zweidimensionale Matrizen sind, durch den Prozeß der „Verjüngung“, wie er in der Tensoralgebra üblich ist. Je nachdem, ob man nach den Indizes des Zählers oder des Nenners verjüngt, erhält man:

$$\sum_{l,m} \frac{\partial f_{ik}}{\partial q_{lm}}\,\delta_{lm} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{f}}{\partial \boldsymbol{q}}\right)_{ik} \qquad (4)$$

„Differentialquotient erster Art“ [l. c. Gleichung (3), Kap. 1].

1) Sei z. B. $H = p^2 + q^2$, so ist

$$\frac{\partial H}{\partial p}\cdot\frac{\partial H}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p} = 4(pq - qp) = \frac{2h}{\pi i}\mathbf{1}.$$

2) Ich verdanke es der Liebenswürdigkeit von Herrn Reichenbach, auf diesen allgemeinen Begriff der Differentiation aufmerksam geworden zu sein.

$$\sum_{k,i} \frac{\partial f_{ik}}{\partial q_{lm}} \delta_{ki} = \left(\frac{\partial f}{\partial q}\right)_{ml} \tag{5}$$

„Differentialquotient zweiter Art“ [l. c. Gleichung (4), Kap. I].

Ist $f = f(p, q)$, so verallgemeinert sich (3) in folgender Weise:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{ik} = \sum_{l,m} \frac{\partial f_{ik}}{\partial q_{lm}} \frac{d q_{lm}}{d x} + \sum_{l,m} \frac{\partial f_{ik}}{\partial p_{lm}} \frac{d p_{lm}}{d x}. \tag{3a}$$

Wir betrachten mit Born als allgemeinste Matrizenfunktion:

$$F = \sum_i \alpha_i \prod_{j=1}^{n} x_{j_i},$$

wobei $x_{j_i} = p$ oder q ist und $j_i = 1_i, 2_i \ldots n_i$ die Stellenzahl eines Faktors im i-ten (nicht kommutativen) Produkt kennzeichnet. Die α_i sind Skalare. Die kanonischen Gleichungen (1) haben für p und q dieselbe Form und gestatten daher die einfache Zusammensetzung:

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{x}_{j_i} = H x_{j_i} - x_{j_i} H, \tag{1a}$$

nach (3a) erhält man[1]:

$$\dot{F} = \sum_i \alpha_i \left[\dot{x}_{1_i} \prod_{j=2}^{n} x_{j_i} + \sum_{l=2}^{n-1} \prod_{j=1}^{l-1} x_{j_i} \dot{x}_{l_i} \prod_{j=l+1}^{n} x_{j_i} + \prod_{j=1}^{n-1} x_{j_i} \dot{x}_{n_i} \right]$$

oder gemäß (1a):

$$= \sum_i \alpha_i \left[H x_{1_i} \prod_{j=2}^{n} x_{j_i} - \sum_{l=1}^{n-1} \prod_{j=1}^{l} x_{j_i} H \prod_{j=l+1}^{n} x_{j_i} \right.$$
$$\left. + \sum_{l=2}^{n} \prod_{j=1}^{l-1} x_{j_i} H \prod_{j=l}^{n} x_{j_i} - \prod_{j=1}^{n-1} x_{j_i} x_{n_i} H \right] \frac{2\pi i}{h}$$

Hier heben sich die Mittelglieder, die äußeren enthalten die Funktion F. Es ergibt sich:

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{F} = HF - FH,$$

für $F = H$ erhält man:

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{H} = HH - HH = 0.$$

Hiermit ist der Energiesatz unabhängig vom Kombinationsprinzip und ohne jede „Symmetrisierung“ bewiesen.

Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, März 1926.

---

[1]) Man erkennt leicht, daß (3a) zu den Regeln der Produktdifferentiation führt, wobei die Reihenfolge der Faktoren zu beachten ist.

Über die kleinen freien Schwingungen eines abzählbar unendlichen Systems.

Von **Aurel Wintner** in Budapest.

(Eingegangen am 17. März 1926.)

Es werden die linearisierten Schwingungen eines gewissen unendlichen Systems um eine Gleichgewichtslage untersucht. Die Bedingungen, die dabei dem System auferlegt werden, schließen das Auftreten eines Bandenspektrums noch nicht aus. Trotzdem ergibt sich eine kanonische Darstellung der Lösungen auf Grund der zu den Abschnitten gehörigen Linienspektra.

Es sei das unendliche Differentialsystem

$$\frac{d y_i}{d t} = a_{i0} + \sum_{k=1}^{\infty} a_{ik} y_k \quad (i = 1, 2, \ldots) \tag{1}$$

mit konstanten Koeffizienten vorgelegt. Wir setzen voraus, daß

$$\sum_{k=0}^{\infty} |a_{ik}| < \Omega_0 < +\infty \quad (i = 1, 2, \ldots), \tag{2}$$

wobei Ω_0 beliebig groß sein kann. Die Anfangsbedingungen sollen durch

$$\big(y_i(t)\big)_{t=0} = y_i(0) = 0 \tag{3}$$

gegeben sein. Wir wollen zunächst beweisen, daß es eindeutig bestimmte Potenzreihen

$$y_i(t) = \sum_{j=1}^{\infty} b_{ij} t^j \tag{4}$$

gibt, die das System (1) formal befriedigen und auch konvergieren; und zwar sind sie in jedem ganz im Endlichen liegenden Gebiete gleichmäßig beschränkte ganze Funktionen.

Setzt man nämlich (4) in (1) ein, so ergeben sich die Bedingungsgleichungen

$$b_{i1} = a_{i0}, \tag{5}$$

$$j b_{ij} = \sum_{k=1}^{\infty} a_{ik} b_{k\,j-1}, \quad j > 1. \tag{6}$$

Aus (2), (5) folgt, daß $|b_{i1}| < \Omega_0$. Mit Rücksicht auf (2) kann also b_{i2} aus (6) eindeutig berechnet werden, und man hat $2!\,|b_{i2}| < \Omega_0^2$ usw. Allgemein ergibt sich die Abschätzung $j!\,|b_{ij}| < \Omega_0^j$, woraus die Behauptung folgt.

Wie man sich leicht überzeugt, besteht die folgende Umkehrung dieses Satzes: Ist $Y(t) = \sum_{j=1}^{\infty} B_j t^j$ eine solche Potenzreihe, daß $j!\,|B_j| < \Omega^j$,

$j = 1, 2, \ldots$, so kann das System (1), (3) gemäß einer Bedingung (2) derart gewählt werden, daß $Y(t)$ mit einem $y_i(t)$ identisch wird. Die Potenzreihen, die den Bedingungen (1), (2), (3) genügen, können also auf Grund des Anwachsens ihrer Koeffizienten charakterisiert werden.

Wir werden uns einer Verschärfung des vorher bewiesenen Satzes bedienen. Betrachten wir die $y_i(t)$ in ihrer Abhängigkeit von den (unendlich vielen) Koeffizienten. Setzen wir also

$$y_i = y_i(t; a_{10}, a_{20}, a_{11}, \ldots), \quad y_i(0; a_{10}, a_{20}, a_{11}, \ldots) = 0, \tag{7}$$

dann läßt sich folgendes behaupten[1]): Die y_i von (7) sind als Potenzreihen von unendlich vielen Veränderlichen durch (1) eindeutig definiert, und diese Potenzreihen sind für jeden Wert von t absolut konvergent, falls eine Bedingung (2) erfüllt ist. Dabei versteht man unter einer Potenzreihe von unendlich vielen Veränderlichen einen Ausdruck von der Gestalt $\sum_{\nu=1}^{\infty} m_\nu$, wobei m_ν ein Mononom von je endlich vielen Veränderlichen bezeichnet; sie kann also nach ganzen Formen wachsenden Grades von abzählbar vielen Veränderlichen geordnet werden, und umgekehrt.

Es sei nun $n > 0$ eine ganze Zahl, und es bedeute $y_{in}(t)$, $i = 1, 2, \ldots n$ die Lösung der folgenden Aufgabe:

$$\frac{dy_{in}}{dt} = a_{i0} + \sum_{k=1}^{n} a_{ik} y_{kn}, \quad y_{in}(0) = 0 \quad \text{(Abschnittbildung).}$$

Die $y_{in}(t)$ sind also nur für $i \leqq n$ definiert. Sie lassen sich aus den y_i von (7) offenbar derart erzeugen, daß man in (7) $a_{ik} = 0$ setzt, wenn wenigstens eine der Ungleichungen $i \leqq n$, $k \leqq n$ nicht erfüllt ist. Daraus folgt nach dem Obigen unmittelbar, daß

$$y_i(t) \equiv \lim_{n=\infty} y_{in}(t),$$

und zwar besteht diese Limesgleichung für ein jedes i gleichmäßig in jedem Kreise.

Bevor wir zur Behandlung der Schwingungsaufgabe übergehen, müssen wir noch einige Bemerkungen vorausschicken. Sind die Anfangsbedingungen nicht durch (3) gegeben, sondern weiß man nur, daß die $|y_i(0)|$ unterhalb einer von i unabhängigen Schranke bleiben, so läßt sich diese Aufgabe mit Hilfe einer Translation nach Einführung von noch weiteren Parametern auf eine Aufgabe vom Typus (1), (2), (3) zurückführen. Bei diesen beiden Aufgaben sind auch die Lösungen der beiden Abschnittsaufgaben für ein jedes n miteinander bzw. identisch, wenn man

[1]) Vgl. meine Mitteilung Math. Ann. **95**, 544—556, 1926.



die Abschnittbildung auch in den absoluten Gliedern berücksichtigt und bei jedem n dieselben Anfangswerte verwendet wie bei $n = \infty$.

Es versteht sich von selbst, daß analoge Sätze bestehen, wenn in (1) $\frac{d^2 y_i}{dt^2}$ an Stelle $m \frac{d y_i}{dt}$ steht; wenn nicht $1 \leqq i < +\infty$, sondern $-\infty < i < +\infty$ usw.

Es sei nun das Differentialsystem

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_{ik} x_k \quad (i = 1, 2, \ldots)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$(x_i(t))_{t=0} = x_i(0), \qquad \left(\frac{d}{dt} x_i(t)\right)_{t=0} = x_i'(0)$$

vorgelegt. Die Zahlen $x_i(0)$, $x_i'(0)$ sollen dem Betrage nach unterhalb einer von i unabhängigen Grenze bleiben. Es sei ferner

$$\sum_{k=1}^{\infty} |\alpha_{ik}| < \Omega' < +\infty \quad (i = 1, 2, \ldots). \tag{8}$$

Ist dann

$$\left.\begin{array}{c} \frac{d^2 x_{in}}{dt^2} = \sum_{k=1}^{n} \alpha_{ik} x_{kn}, \quad x_{in}(0) = x_i(0), \quad x_{in}'(0) = x_i'(0), \\ (i = 1, 2, \ldots n), \end{array}\right\} \tag{9}$$

so ist nach dem Obigen

$$x_i(t) = \lim_{n=\infty} x_{in}(t). \tag{10}$$

Wir setzen voraus, daß $\alpha_{ik} = \alpha_{ki} \gtreqless 0$ und daß die quadratische Form $\sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \alpha_{ik} x_i x_k$ negativ definit ist. Dann ist nach bekannten Sätzen der Elementarteilertheorie die allgemeine Lösung von (9) von säkularen Gliedern frei; man hat

$$x_{in}(t) = \sum_{\nu=1}^{2n} c_{i\nu n} \exp(t \lambda_{\nu n} \sqrt[+]{-1}), \tag{11}$$

wobei die $\lambda_{\nu n}$ $(\nu \leqq 2n)$ reelle, voneinander auch bei festgehaltenem n nicht notwendig verschiedene, von den Anfangsbedingungen unabhängige und durch die Matrix eindeutig bestimmte n-äre Orthogonalinvarianten bedeuten. Setzt man (11) in (10) ein, so ergibt sich

$$x_i(t) = \lim_{n=\infty} \sum_{\nu=1}^{2n} c_{i\nu n} \exp(t \lambda_{\nu n} \sqrt[+]{-1}), \tag{12}$$

und zwar besteht (12) für ein jedes i gleichmäßig auf jeder e n d l i c h e n t-Strecke.

Es folgt offenbar aus (8) noch nicht, daß die quadratische Form $\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_{ik} x_i x_k$ vollstetig ist. Sonst wäre auch (10) (und auch noch mehr) bei gehöriger Wahl der Anfangsbedingungen nach einer Hilbertschen Hauptachsentransformation trivial. Tatsächlich ist aber auch bei beschränkten Formen bloß unter der Voraussetzung (8) die Behandlung des Systems auf Grund von abzählbar vielen, von n unabhängigen Normalkoordinaten unmöglich, da ein Bandenspektrum auftreten kann[1]). Unser Resultat besagt eben, daß dieser Umstand umgangen werden kann, wenn man die Abschnittbildung nicht bei der quadratischen Form vornimmt, sondern unmittelbar an das Differentialsystem herantritt, d. h., wenn man statt der potentiellen Gesamtenergie (Doppelsumme) die einzelnen Kräfte (einfache Summen) betrachtet. Umgekehrt, aus der Vollstetigkeit, d. h. aus der Identität des Linienspektrums mit dem abgeschlossenen Gesamtspektrum, folgt das Bestehen von (8) noch nicht[2]). Man beachte aber, daß das Bestehen von (8) wohl verträglich ist mit dem gleichzeitigen Nichterfülltsein der folgenden Bedingungen:

$$\lim_{i=\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_{ik} = 0,$$

$$|\alpha_{ik}| \leqq A_k, \quad i, k = 1, 2, \ldots \quad \text{mit} \quad \sum_{k=1}^{\infty} A_k < +\infty.$$

Budapest, 15. März 1926.

[1]) Siehe einfache Beispiele bei Hilbert, Gött. Nachr. 1906, S. 207—209, wobei unsere Bedingung (8) erfüllt ist.

[2]) Zum Beispiel bei $\alpha_{ik} = \frac{1}{ik}$.

Die Anwendung der Methode von Kurlbaum und Günther-Schulze[1]) zur Photometrie von Spektrallinien.

(Einfluß der Spaltbreite.)

Von **Carl Heinrich** in Berlin.

(Eingegangen am 26. März 1926.)

Es wird das Problem des Spalteinflusses beim photometrischen Vergleich einer Spektrallinie mit einem kontinuierlichen Spektrum speziell im Hinblick auf die Methode von Kurlbaum und Günther-Schulze behandelt. Eingeführt wird der Begriff der „schwarzen Temperatur einer Spektrallinie für die Spaltbreite b“ und im Zusammenhang mit den Bestimmungsstücken einer Linie („Schwerpunkt“, „Breite“ und „Energieverteilung“) der Begriff ihrer „wahren schwarzen Temperatur“.

§ 1. Einführung und Problemstellung. Bei der Methode der Spektralphotometrie von Kurlbaum und Günther-Schulze[1]) bildet man den am schwarzen Körper geeichten Vergleichsstrahler — Nernststift oder kleine Kohlefadenlampe — und den zu untersuchenden Strahler X in natürlicher Größe auf dem Spalt eines Spektrometers ab. Man verändert den durch den geeichten Vergleichsstrahler gehenden Strom I so lange, bis für einen schmalen Wellenlängenbezirk λ beide Spektren gleich hell erscheinen. Aus der Eichkurve des Vergleichsstrahlers für diese Wellenlänge[2]) (Isochromate mit I als Abszisse und T^0 absolut als Ordinate) entnimmt man die zu I gehörige „schwarze Temperatur“[3]) T des Strahlers X für die Wellenlänge λ. Die Werte für T und λ in die Wiensche Gleichung eingesetzt, ergeben die Emission des Strahlers X für diese Wellenlänge.

Diese Überlegung ist von der Spaltbreite des Kollimatorrohres nur dann unabhängig, falls in X ein Strahler mit kontinuierlichem Spektrum ist. Stellt man dagegen auf gleiche Helligkeit zwischen einer Spektrallinie und dem kontinuierlichen Spektrum des Vergleichsstrahlers ein und verändert man nun allein die Spaltbreite, so erscheint beim Aufdrehen des Spaltes die Linie dunkler, beim Zudrehen dagegen heller als das

---

[1]) F. Kurlbaum u. A. Günther-Schulze, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 428, 1903. Eine eingehende Beschreibung enthält auch die Arbeit: C. Heinrich. Spektralphotometrische Untersuchungen an einer Acetylenflamme und an dem negativen Glimmlicht in Neon und Helium. Handschr. Diss. Berlin 1926.

[2]) Vorteilhaft ist hierzu ein grauer Strahler, wie ihn die Kohlefadenlampe darstellt. Diese kann man ohne weiteres für alle Wellenlängen anwenden, wenn sie für eine Wellenlänge im Anschluß an den schwarzen Körper geeicht ist (siehe die Dissertation).

[3]) L. Holborn und F. Kurlbaum. Ann. d. Phys. **10**, 225, 1903.



kontinuierliche Spektrum in diesem Spektralbezirk. Hieraus folgt, daß man nur von der schwarzen Temperatur einer Spektrallinie bei einer bestimmten Spaltbreite sprechen kann, worauf im Zusammenhang mit der genannten Methode F. Patzelt[1]) zuerst hingewiesen hat.

Welche Schlüsse kann man nun aus dieser Temperaturgröße hinsichtlich der vom Strahler X an der Spektrallinie λ ausgesandten Energie ziehen?

§ 2. Behandlung des Problems. F. Patzelt[1]) suchte die schwarze Temperatur einer Spektrallinie bei unendlich schmalem Spalt extrapolatorisch aus Messungen zu bestimmen, die er an einzelnen Linien unter stufenweiser Änderung der Spaltbreite vornahm. Doch kam er zu keinem positiven Ergebnis.

Bei dem Studium der Literatur fand ich, daß das Problem im Prinzip schon seit Jahren gelöst worden ist[2]), so daß danach meine Arbeit sich darauf beschränkte, die Lösung auf die vorliegende Methode anzuwenden. Eine eingehende Behandlung der Frage des Spalteinflusses im Zusammenhang mit den vorliegenden Arbeiten findet sich in meiner Dissertation[3]).

Man habe für die von X ausgesandte Spektrallinie λ (λ bezeichne den „Schwerpunkt" der Linie) von der endlichen „Breite" ($\Delta\lambda$) die zur Spaltbreite b gehörige schwarze Temperatur T_b^0 absolut ermittelt. Der sich durch Einsetzen von T_b und λ in die Wiensche Gleichung ergebende Wert möge mit $E_s(T_b, \lambda)$, also:

$$E_s(T_b, \lambda) = c_1 . \lambda^{-5} . e^{-\frac{c_2}{\lambda} \cdot \frac{1}{T_b}}, \qquad (1)$$

die Emission des Strahlers X an der diskreten Wellenlänge λ möge mit $E(X)_\lambda$ bezeichnet werden. — Unter dem Dispersionsfaktor $\beta(b)_\lambda$ des optischen Systems für die Linie λ verstehe man die Differenz derjenigen diskreten Wellenlängen, die im „Idealspektrum" (sehr schmaler Spalt) an den Stellen liegen, an denen sich bei endlich breitem Spalt die linke bzw. die rechte Kante des Spaltbildes der Wellenlänge λ befindet. (Prismensatz stehe im Minimum der Ablenkung: siehe Kayser, Bd. I, S. 563.)

---

[1]) F. Patzelt, ZS. f. techn. Phys. 4, 66, 1923; vgl. auch F. Patzelt: Über die Temperatur der Krater einiger Bogenlampenkohlen und der Strahlung des Flammenbogens zwischen ihnen. Handschr. Diss. Berlin 1922.

[2]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37, 177, 1889. F. Paschen, Wied. Ann. 60, 712, 1897. H. Zahn, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 974, 1913. Siehe auch: H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie 1 (1. Aufl.), 303—318 und 562—571, ferner H. Kayser, Astronom. Nachr. 135, 1, 1894.

[3]) C. Heinrich, a. a. O.



Einstellung auf gleiche Helligkeit zwischen Spektrallinie λ und dem kontinuierlichen Spektrum des Vergleichsstrahlers im Gebiete des Spaltbildes dieser Linie bedeutet, daß die Flächenhelligkeiten in beiden Gebieten gleich groß sind. Dieser Satz erhält im Anschluß an die genannten Arbeiten[1]) folgende mathematische Form:

$$\int E(X)_\lambda \cdot d\lambda = \beta(b)_\lambda \cdot E_s(T_b, \lambda), \tag{2}$$

wobei das linke Integral über die „Breite" der Linie zu erstrecken ist. (Voraussetzung ist, daß die Aperturblende des optischen Systems jenseits des Vergleichsstrahlers in Richtung auf das Spektrometer zu sitzt. Andernfalls geht noch das Verhältnis der räumlichen Winkel, in die X und V frei hineinstrahlen können, in die Beziehung ein. — Genaueres darüber findet sich in der Dissertation.)

Ist die Energieverteilung innerhalb der Spektrallinie der „Breite" ($\Delta\lambda$) symmetrisch zu der diskreten Wellenlänge λ, dem „Schwerpunkt" der Linie, so kann man für das Integral den Ausdruck schreiben:

$$\int\limits_{\lambda - \frac{\Delta\lambda}{2}}^{\lambda + \frac{\Delta\lambda}{2}} E(X)_\lambda \, d\lambda = \tfrac{1}{2}(\Delta\lambda) \cdot E(X)_\lambda. \tag{3}$$

Gleichung (2) geht dann in den Ausdruck über:

$$\tfrac{1}{2} E(X)_\lambda \cdot (\Delta\lambda) = E_s(T_b, \lambda) \cdot \beta(b)_\lambda. \tag{4}$$

Dreht man den Spalt zu, so wird für eine bestimmte Breite ($b = b'$) der zugehörige Wert von $\beta(b')_\lambda$ gerade gleich $\frac{1}{2}(\Delta\lambda)$ sein. In diesem Falle ist

$$E(X)_\lambda = E_s(T_{b'}, \lambda). \tag{4a}$$

Die bei dieser Spaltbreite b' ermittelte schwarze Temperatur $T_{b'}$ (in Wirklichkeit ist an ein Photometrieren bei diesen sehr kleinen Spaltbreiten nicht zu denken) ist dann vor den bei anderen Spaltbreiten ermittelten Temperaturen T_b dadurch ausgezeichnet, daß sie, zusammen mit λ in die Wiensche Gleichung eingeführt, die Emission des Strahlers X an der Wellenlänge λ ergibt. Diese schwarze Temperatur $T_{b'}$ zeichnet man daher als die „wahre schwarze Temperatur" der Spektrallinie vor den anderen Größen T_b aus.

Zur Bestimmung dieser „wahren schwarzen Temperatur" ist also einerseits die Kenntnis der Linienbreite, andererseits die Kenntnis der Energieverteilung in der Linie nötig, ohne die eine Lösung des in

[1]) Siehe Anmerkung 2, S. 783.

Gleichung (3) auftretenden Integrals nicht möglich ist. Allein aus photometrischen Messungen bei verschiedenen Spaltbreiten kann man nicht (etwa extrapolatorisch) die „wahre schwarze Temperatur“ finden.

Unabhängig von der Kenntnis der Linienbreite und Energieverteilung, sowie auch von der angewandten Spaltbreite (sofern $b \geqq b'$ ist) führt der photometrische Vergleich von Spektrallinie und kontinuierlichem Spektrum des am schwarzen Körper geeichten Strahlers zur Kenntnis der von dem Strahler X an der Wellenlänge $(\lambda - \frac{1}{2} \Delta \lambda)$ bis $(\lambda + \frac{1}{2} \Delta \lambda)$ ausgesandten Energie.

§ 3. **Photometrische Messungen an Spektrallinien bei verschieden breitem Spalt.** Zur experimentellen Nachprüfung der Gleichung (2) habe ich photometrische Messungen an Spektrallinien unter stufenweiser Veränderung der Spaltbreite von 0,20 bis 0,08 mm vorgenommen. Die sich ergebenden Kurven [b Abszisse, $E_s(T_b, \lambda)$ Ordinate] sind innerhalb der Meßfehler Hyperbeln, wie es Gleichung (2) fordert, falls man $\beta(b)_\lambda$ proportional mit b setzt, was für nicht zu große Spaltbreiten ohne weiteres zulässig ist.

Vereinigt man die Gleichungen (1) und (2), so ergibt sich ein Ausdruck der Form:

$$\log b = (1/T_b) \cdot A + B, \tag{5}$$

wo A und B für eine Linie konstant sind: $(\log b)$ als Abszisse und $(1/T_b)$ als Ordinate eines rechtwinkligen Systems ergeben eine gerade Linie.

In meiner Dissertation sind diese Messungen durch Tabellen und Kurven belegt.

Berlin, 25. März 1926.



(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Spektra des Rb^+ und des Kr.

Von **O. Otsuka** in Bonn.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1926.)

Der ultraviolette Teil des Funkenspektrums des Rb und ein Teil des Spektrums des Kr werden gemessen. Die Verschiebung der Intensitätsverteilung der Cyanbanden im Gemisch mit Kr wird beschrieben.

Die Spektren des Kryptons und des ionisierten Rubidiums müssen nach dem Verschiebungssatz ähnliche Struktur zeigen. Von beiden Spektren liegen bis jetzt nur unzureichende Messungen vor. Es wird hier versucht, diese zu erweitern, um damit die Unterlage für Strukturuntersuchungen zu schaffen.

1. Rb^+. Das Spektrum des Rb^+ ist vor kurzem von Reinheimmer[1]) mit genügender Genauigkeit zwischen λ 7315 und λ 3321 gemessen worden. Er fand zugleich Gruppen konstanter $\Delta\nu$. Für das Ultraviolett liegt die Messung von Dunoyer[2]) vor, die aber nur mit kleiner Dispersion gemacht, daher sehr ungenau ist. Für die Strukturfragen des Spektrums des Rb^+ ist das Ultraviolett, in dem die Linien sich häufen, sehr wichtig, weil die Vergrößerung der Rydbergkonstante bei der Ionisation in bekanntem Sinne wirkt. Ich habe daher die Messung nach Ultraviolett fortgesetzt.

Um das Funkenspektrum zu erzeugen, habe ich zunächst nach Dunoyer elektrodenlose Ringentladungen benutzt. Dazu wurde eine Quarzröhre von 2,5 bis 3,5 cm Durchmesser und 10 cm Länge in die Spule einer Hochfrequenzleitung, die sich in einem Heizofen aus Asbest befand, gebracht. Die Röhre wurde so geheizt, daß eine Stelle derselben den kältesten Teil bildet, um zu vermeiden, daß der Rb-Dampf sich am Fenster kondensiert.

Durch viele Vorversuche mit Glasröhren mit Rb, Cs und Hg wurden günstigste Bedingungen für große Helligkeit und isoliertes Erscheinen des Funkenspektrums ermittelt. Dafür ist erstens der Druck, der seinerseits von der Heiztemperatur abhängt, maßgebend. Das Leuchten setzt unstetig ein, wenn mit der Erhöhung der Heiztemperatur der Dampfdruck

[1]) H. Reinheimmer, Ann. d. Phys. (4) **71**, 162, 1923.
[2]) L. Dunoyer, C. R. **173**, 427, 1921; Journ. de phys. (6) **3**, 261, 1922.

eine gewisse untere Grenze überschritten hat, was bei etwa 160° eintritt und nach Hackspills[1]) Dampfdruckmessungen noch unterhalb 0,06 mm Hg liegt. Aus naheliegendem Grunde erscheint das hohe Anregung beanspruchende Funkenspektrum bevorzugt, je kleiner der Dampfdruck ist; denn mit dem Sinken des Druckes steigt die freie Weglänge der Elektronen und damit das Spannungsgefälle, das die Elektronen durchlaufen. Bei kleinem Druck verteilt sich die Leuchterscheinung in den ganzen Raum. Mit Steigerung der Temperatur ändert sich die Farbe vom Blau zu rötlichem Violett; die Intensität des Funkenspektrums verschiebt sich zugunsten des Bogenspektrums, und das anfangs den ganzen Raum erfüllende Leuchtphänomen zieht sich nach der Peripherie zu einem Zylinder zusammen, um bei weiterer Steigerung des Druckes wieder zu verschwinden. Die Größe des erregenden Ringstromes übt gleichfalls einen großen Einfluß aus. Es kommt hauptsächlich auf die Gradienten des induzierten Stromes an. Dieser steigt mit der Vergrößerung der Funkenstrecke auf ihre maximale Schlagweite. Der Funke muß den Charakter eines ausgesprochenen Abreißfunkens haben.

Die elektrodenlose Entladung hat den Nachteil, daß sie eine räumlich ausgebreitete Lichtquelle von geringer Flächenhelligkeit darstellt. Das bedingt eine Verlängerung der Expositionszeit, die verhängnisvoll ist, da der Rb-Dampf Quarzfenster schnell angreift. Infolgedessen habe ich später, nach Versuchen mit allen möglichen Anregungsmethoden, andere Lichtquellen verwendet. Ich habe die kondensierte Entladung durch eine mit Helium gefüllte Röhre[2]) benutzt, in der ein kleiner Partialdruck des Rb-Dampfes hergestellt wurde. Die Röhre wurde so konstruiert, daß das aufgekittete Quarzfenster weit von der Entladungsbahn entfernt lag (Fig. 1). Die Elektroden bestanden aus Eisenzylindern. Beim Einschmelzen der Zuleitungen wurde Bleiglas vermieden. Das benutzte Rb habe ich nach dem Verfahren von Hackspill[3]) aus RbCl hergestellt. Das aus dem Reaktionsgemisch abdestillierte Metall wurde nach mehrmaliger fraktionierter Destillation an die Stelle A (Fig. 1) geleitet; darauf wurde die Röhre mit Helium gefüllt. Der Druck betrug

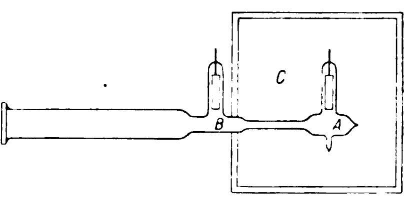


Fig. 1.

[1]) L. Hackspill, Ann. de chim. (8) 28, 611, 1913.
[2]) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 963, 970, 1910.
[3]) l. c.

einige Millimeter Hg. Zum Betrieb wird die Röhre nur bis zur Stelle *B* (Fig. 1) im Heizofen *C* auf 200 bis 250° erhitzt, wodurch das anfangs bei *A* kondensierte Rb durch die Kapillare allmählich nach dem anderen Röhrenteil diffundiert und gleich bei *B* sich kondensiert. Dadurch wird vermieden, daß der Rb-Dampf das Quarzfenster und vor allem den Kitt angreift. Wegen der Verzögerung der Diffusion durch die Kapillare und wegen des sehr kleinen Dampfdruckes dauert es sehr lange, bis beträchtliche Mengen Metall abdiffundieren. Während dieser Zeit wird die Röhre mit kondensiertem Strom beschickt und zur Aufnahme aufgestellt.

Das Vordringen in das weitere, noch für das große Gitter zugängliche Ultraviolett ist leider wegen des schlechten Quarzfensters nicht gelungen. Da mir die Zeit für die Herstellung neuer Röhren fehlte, habe ich die Weiterverfolgung des Funkenspektrums des Rb einstweilen aufgegeben.

Die Aufnahme wurde mit einem 6,4-m-Gitter in der ersten Ordnung gemacht. Die Dispersion beträgt 2,62 Å.-E./mm. Als Normalen dienten in dem ultravioletten Gebiet, in dem die Interferometermessungen fehlen, die Gittermessungen von Burns[1]). Die Expositionsdauer betrug bei den Aufnahmen mit elektrodenloser Ringentladung drei Stunden und war durch die Lebensdauer einer derartigen Quarzröhre bedingt. Wegen der geringen Lichtstärke habe ich ziemlich breite Spalte genommen, auf Kosten der Genauigkeit, um möglichst viele Linien zu erhalten.

Es wurden im ganzen 168 Rubidiumfunkenlinien zwischen λ 3195 und λ 2559 gemessen. Ich fand keine Linien der Verunreinigungen und auch keine Bogenlinien. Die 13 stärksten Linien im langwelligen Gebiet stimmen mit den von Reinheimmer gemessenen, und die meisten stärkeren Linien durchweg mit den von Dunoyer gemessenen Linien überein. Die Linien sind alle scharf und besitzen keine für ihre Zugehörigkeit zu den gewissen Serien charakteristischen Kennzeichen. Die folgende Tabelle 1 gibt die Wellenlängen in Luft, ferner dieselben reduziert auf das Vakuum nach Meggers und Peters[2]) und in der letzten Spalte die entsprechenden Wellenzahlen.

2. Das erste Kryptonspektrum. Das Spektrum des Kryptons wurde zuerst von Ramsay und Travers beobachtet. Die Messung wurde seitdem einige Male wiederholt[3]). Alle älteren Messungen wurden mit kleiner Dispersion gemacht und sind daher völlig unzureichend. Die

[1]) H. Kayser und H. Konen, Handbuch der Spektroskopie 7, 405.
[2]) W. F. Meggers und C. G. Peters, Bull. Bur. Stand. 14, 697, 1917.
[3]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 5, 645.

Tabelle 1. Das ultraviolette Funkenspektrum des Rubidiums.

Intensität	λ Luft	λ Vakuum	ν	Intensität	λ Luft	λ Vakuum	ν
1	3595,91	3596,93	27 801,5	7	3271,03	3271,97	30 562,6
0	3587,08	3588,10	27 869,9	1	3268,33	3269,27	30 587,9
4	3577,98	3578,99	27 940,8	5	3264,85	3265,79	30 620,4
5	3577,41	3578,43	27 945,2	6	3262,15	3263,09	30 645,8
4	3557,83	3558,84	28 099,7	3	3253,82	3254,75	30 724,3
1	3545,37	3546,38	28 199,0	2	3234,64	3235,57	30 906,5
9	3541,23	3542,24	28 230,7	4	3230,55	3231,48	30 945,6
9	3531,62	3532,63	28 307,5	7	3222,64	3223,57	31 021,5
10	3521,46	3522,46	28 389,2	3	3221,70	3222,63	31 030,5
2	3526,53	3517,53	28 429,5	3	3200,04	3200,97	31 240,6
3	3513,88	3514,88	28 450,5	8	3198,77	3199,69	31 253,0
8	3511,19	3512,19	28 472,3	1	3192,19	3193,11	31 317,4
0	3501,08	3502,08	28 554,5	0	3185,51	3190,42	31 343,7
15	3492,75	3493,75	28 622,6	0	3185,52	3186,44	31 383,0
2	3483,84	3484,83	28 695,8	4	3169,43	3170,34	31 542,3
3	3480,71	3481,70	28 721,6	1	3161,11	3162,02	31 625,3
5	3474,46	3475,45	28 773,3	0	3153,36	3154,27	31 703,1
10	3461,60	3462,58	28 880,2	1	3151,66	3152,57	31 720,1
0	3453,97	3454,96	28 943,5	5	3148,98	3149,89	31 747,2
0	3447,88	3448,86	28 994,9	0	3147,00	3147,92	31 767,1
0	3446,75	3447,73	29 004,5	0	3135,80	3136,71	31 886,6
10	3439,35	3440,33	29 067,0	3	3134,90	3135,81	31 889,7
7	3434,72	3435,70	29 106,2	1	3122,03	3122,93	32 021,2
8	3434,25	3435,24	29 110,1	5	3119,00	3119,90	32 052,4
0	3425,64	3426,61	29 183,3	5	3114,88	3115,78	32 094,7
5	3421,16	3422,14	29 221,5	6	3111,43	3112,33	32 130,3
6	3415,66	3416,64	29 268,5	1	3106,50	3107,40	32 181,2
2	3400,18	3401,15	29 401,8	3	3099,73	3100,62	32 251,4
7	3393,12	3394,09	29 463,0	2	3098,55	3099,44	32 263,9
6	3372,61	3373,58	29 643,5	2	3094,90	3095,80	32 301,8
0	3362,94	3363,93	29 727,7	0	3092,85	3093,74	32 323,3
3	3361,49	3362,45	29 740,2	0	3088,64	3089,54	32 367,3
0	3360,94	3361,90	29 745,1	5	3086,91	3087,80	32 385,5
6	3353,98	3354,94	29 806,6	0	3085,75	3086,64	32 398,5
8	3347,00	3347,96	29 868,9	1	3078,50	3079,39	32 474,0
4	3344,73	3345,69	29 889,3	4	3070,76	3071,65	32 555,8
8	3340,61	3341,57	29 926,1	2	3069,82	3070,71	32 565,8
7	3333,61	3334,57	29 990,1	1	3065,25	3066,15	32 614,2
7	3331,62	3332,58	30 006,8	0	3061,26	3062,14	32 656,9
7	3330,27	3331,22	30 018,9	1	3051,43	3052,32	32 762,0
2	3329,91	3330,87	30 023,6	4	3041,53	3042,41	32 868,7
4	3327,17	3328,12	30 047,0	4	3039,68	3040,56	32 888,7
3	3323,34	3324,34	30 081,3	1	3024,89	3025,77	33 049,4
8	3321,56	3322,52	30 097,7	5	3023,66	3024,54	33 062,9
0	3308,20	3309,15	30 219,2	1	3005,88	3006,75	33 258,1
4	3306,93	3307,88	30 230,8	1	2999,56	3000,43	33 328,6
5	3304,42	3205,37	30 353,7	4	2987,47	2988,36	33 463,3
3	3300,73	3301,68	30 289,1	5	2970,80	2971,66	33 651,2
8	3286,47	3287,42	30 419,0	4	2968,16	2969,03	33 681,2
5	3281,49	3282,43	36 465,3	5	2967,51	2968,37	33 688,5
0	3279,89	3280,83	30 480,0	0	2960,04	2960,91	33 773,5
0	3277,03	3277,97	30 516,0	6	2956,12	2956,98	33 818,3
0	3275,62	3276,56	30 520,9	0	2952,95	2953,81	33 854,8

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Intensität	λ Luft	λ Vakuum	ν	Intensität	λ Luft	λ Vakuum	ν
2	2951,05	2951,91	33 876,3	2	2733,61	2734,42	36 570,9
3	2949,68	2950,54	33 892,2	1	2732,25	2733,06	36 589,1
0	2920,35	2921,21	34 231,9	1	2716,54	2717,35	36 800,6
0	2916,14	2916,99	34 281,9	3	2713,92	2714,72	36 836,2
0	2910,21	2911,06	34 353,2	3	2711,82	2712,62	36 864,7
0	2907,54	2908,39	34 383,3	1	2706,08	2706,88	36 942,9
1	2904,18	2905,03	34 423,1	0	2698,47	2699,27	37 047,0
3	2903,72	2904,57	34 428,6	1	2693,91	2694,71	37 109,8
0	2897,12	2897,97	34 507,0	1	2688,08	2688,87	37 190,3
0	2894,32	2895,17	34 530,3	2	2684,17	2684,96	37 244,4
2	2876,73	2877,58	34 751,5	0	2681,29	2682,09	37 284,4
1	2873,93	2874,77	34 785,4	0	2660,85	2661,64	37 570,7
0	2872,98	2873,72	34 798,1	3	2656,70	2657,49	37 629,5
3	2869,82	2870,66	34 835,2	0	2656,13	2656,92	37 637,6
3	2845,52	2846,35	35 132,7	0	2653,48	2654,27	37 677,1
0	2843,44	2843,27	35 170,7	1	2650,72	2651,51	37 714,4
0	2842,03	2842,86	35 175,9	0	2648,08	2648,87	37 751,9
0	2838,51	2839,34	35 219,4	0	2645,61	2646,40	37 787,2
2	2827,00	2827,83	35 362,8	3	2636,87	2637,65	37 912,5
2	2816,81	2817,64	35 490,8	1	2635,61	2636,39	37 930,6
2	2812,18	2813,01	35 549,1	5	2631,80	2632,58	37 985,5
6	2807,63	2808,45	35 606,8	0	2623,73	2624,51	38 103,4
3	2800,32	2801,14	35 699,7	0	2622,13	2622,90	38 125,7
5	2798,91	2799,74	35 717,7	2	2586,91	2587,68	38 644,7
3	2783,84	2784,66	35 911,0	0	2583,80	2584,57	38 691,1
3	2773,79	2774,63	36 040,9	0	2577,18	2577,95	38 790,6
1	2763,14	2763,96	36 180,0	1	2573,76	2574,52	38 842,1
2	2761,13	2761,95	36 206,4	0	2567,31	2568,08	38 939,7
1	2745,57	2746,38	36 411,6	3	2561,92	2562,69	39 022,5
1	2742,42	2743,23	36 453,3	0	2559,61	2560,38	39 056,7
0	2741,08	2741,89	36 484,1				

vollständigste Messung stammt von Baly [1]). Er nannte das Spektrum je nach der Anregung, analog Argon, das erste oder das zweite. Das zweite Spektrum umfaßt weitaus die größere Anzahl von Linien. In neuerer Zeit lieferte Meggers [2]) sehr exakte Interferometermessungen von 17 der stärksten Linien des ersten Spektrums, und Merrill [3]) maß mit dem 3-m-Gitter 41 Linien zwischen λ 6421 und λ 8929. Es fehlt eine genaue Messung unterhalb λ 6420 [4]).

---

1) E. C. C. Baly, Proc. Roy. Soc. **202**, 183, 1903.

2) W. F. Meggers, Scient. Pap. Bur. Stand. **17**, 193, 1921, Nr. 414.

3) P. W. Merrill, ebenda **15**, 251, 1919, Nr. 345.

4) Nach Abschluß dieser Arbeit ersah ich aus dem Bericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, daß dort Versuche mit einer Kryptonröhre angestellt wurden, die anscheinend der hier in Bonn benutzten, von Skaupy angegebenen Neonröhre analog ist.

Das benutzte Krypton wurde freundlicherweise von der Linde A.-G. zur Verfügung gestellt, der ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Das Gas enthielt außer Xenon noch geringe Verunreinigungen. Aber ich habe auf die weitere Reinigung verzichtet, da mir das sehr seltene Gas nur in geringer Menge zur Verfügung stand und bei der Reinigung einiger Verlust unumgänglich ist. Das Gas wurde in die vorher sorgfältig gereinigten Geisslerröhren für Längsdurchsicht mit großen Elektroden eingeleitet. Der Druck betrug einige Millimeter Hg. Die Röhre wurde aus dem weiter unten noch zu besprechenden Grunde sehr schwach belastet. Wie nämlich Baly, Lohmann[1]) und Meggers beschreiben, zerstäuben die Elektroden in den Edelgasen mit hohem Atomgewicht sehr stark; sie werden dabei bald heiß und geben Wasserstoff ab. Das Krypton wird sehr schnell absorbiert. Dieser Umstand konnte auch durch Vergrößerung der Elektroden und durch die Erhöhung des Druckes nicht genügend vermieden werden. Die Röhren mußten jedenfalls mit sehr schwachem Strom betrieben werden. Trotzdem hatten sie keine lange Lebensdauer. Wegen der langen Expositionszeit und den dabei kaum zu vermeidenden Temperaturschwankungen zeigten einige Aufnahmen kleine konstante Verschiebungen der Linien gegen das Vergleichsspektrum, die jedoch rechnerisch eliminiert werden konnten. Als ich zuletzt zur Aufnahme im Gelb und Rot kam, war alles Krypton schon verbraucht und daher waren die Aufnahmen nicht befriedigend.

Das Spektrum wurde ebenfalls mit dem bei Rubidium beschriebenen großen Konkavgitter in der ersten Ordnung aufgenommen. Die Expositionen dauerten drei bis vier Stunden. Für Gelb benutzte ich Viridinplatten von Schleussner und für Rot Ilford special rapid panchromatic Platten und mit Dicyanin gebadete Platten. Die Meggersschen Interferometermessungen einiger Kryptonlinien dienten zugleich als Kontrolle für die Temperaturverschiebung.

In der Tabelle 2 sind alle gemessenen Kr- und X-Linien angegeben. Die Entscheidung der Zugehörigkeit vieler in der Tabelle 2 mit * versehenen Linien entweder zum Kr oder X ist leider noch nicht möglich. Baly, der die beiden Spektren gemessen hat, gibt viele Linien gleichzeitig unter Kr und X. Es muß daher noch der Parallelversuch mit X gemacht werden. Die X-Linien sind mit ** bezeichnet. In der letzten Reihe stehen die nach der Reduktionstabelle von Kayser[2]) umgerechneten

---

[1]) W. Lohmann, ZS. f. wiss. Photogr. **41**, 6, 1908; Phys. ZS. **7**, 809, 1906.
[2]) H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen. Leipzig 1925.

Wellenzahlen. Die Wellenzahlen derjenigen Linien, die auch von Meggers gemessen worden sind, beziehen sich auf die Angaben desselben.

Es sei noch hinzugefügt, daß Lohmann[1]) den Zeemaneffekt zweier Kr-Linien, λ 5870,91 und λ 5570,29, untersucht hat. Er fand, daß sie beide normale Aufspaltung zeigen.

Tabelle 2.

λ Luft	Intensität	Meggers	ν	λ Luft	Intensität	Meggers	ν
3665,32	0	—	27 275,0	4624,26	10**	4624,275	21 619,0
3679,55	0	—	27 169,5	4671,22	10**	4671,225	21 401,7
3673,41	0	—	26 493,7	4680,11	0	—	21 361,1
3950,92	4*	—	25 297,6	4690,98	2*	—	21 311,6
3967,55	5*	—	25 197,4	4697,02	8*	—	21 284,2
4078,82	5*	—	24 510,0	4722,16	1	—	21 167,7
4116,11	4*	—	24 288,0	4734,16	8**	4734,154	21 117,2
4193,53	6*	—	23 829,6	4792,64	0**	—	20 859,5
4203,69	1*	—	23 781,9	4807,04	6	4807,065	20 796,9
4273,97	9	4273,970	23 390,9	4810,56	1	—	20 781,8
4282,97	5	4282,967	23 341,8	4829,72	6*	—	20 699,4
4286,49	2	—	23 322,6	4843,31	4	—	20 641,3
4300,49	0	—	23 222,9	4916,51	4	—	20 334,0
4318,55	7	4318,552	23 149,4	4923,16	3	—	20 306,5
4319,57	10	4319,580	23 143,9	5520,51	0	—	18 109,3
4351,36	2	—	22 974,9	5562,22	8	5562,224	17 973,4
4362,64	8	4362,642	22 915,5	5570,27 [2])	10	5570,287	17 947,4
4376,12	9	4376,122	22 844,9	5580,38	0	—	17 915,0
4385,77	0	—	22 794,6	5649,58	1	—	17 795,5
4399,97	3	4399,967	22 721,1	5870,92 [2])	7	5870,914	17 028,4
4425,18	0	—	22 591,6	7587,41	1	7587,414	13 275,9
4453,91	8	4453,917	22 445,9	7601,54	2	7601,544	13 151,6
4463,69	9	4463,690	22 396,7	7685,23	0	—	13 008,4
4500,97	7**	4500,978	22 211,2	7694,24	0	—	12 993,2
4502,35	7	4502,354	22 204,3	7854,84	0	—	12 727,5
4524,68	6	4524,680	22 094,7	8104,33	0	—	12 335,7
4582,73	5**	4582,746	21 814,9	8112,91	0	—	12 322,5
4611,86	0*	—	21 677,2				

Nachtrag. Wegen der Verunreinigungen im benutzten Krypton zeigten die Aufnahmen die beiden Gruppen λ 3883 und λ 4216 der Cyanbanden. Sie traten mit sehr ausgeprägten Veränderungen der Intensitätsverteilung auf. Daß die Cyanbanden wechselnde Intensitätsverteilung zeigen, wurde schon vielfach beobachtet [3]). Die vorliegenden Aufnahmen zeigen den Effekt noch viel stärker als die früheren Beobachtungen. In

---

[1]) l. c.

[2]) Zeemaneffekt, von Lohmann untersucht.

[3]) H. Deslandres, C. R. **189**, 1174, 1904; J. W. Haferkamp, Diss. Bonn 1909; R. J. Strutt und A. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **86**, 105, 1912; A. S. King, Astrophys. Journ. **53**, 161, 1921.

einem Gemisch mit Kr ziehen sich die Intensitätsmaxima der beiden Zweige nach der Nullinie zusammen und lassen das Fehlen derselben auffallend hervortreten, wie aus der 5,6fach vergrößerten Fig. 2 deutlich zu sehen ist. Außerdem werden die zweiten und die folgenden Teilbanden an Intensität geschwächt.

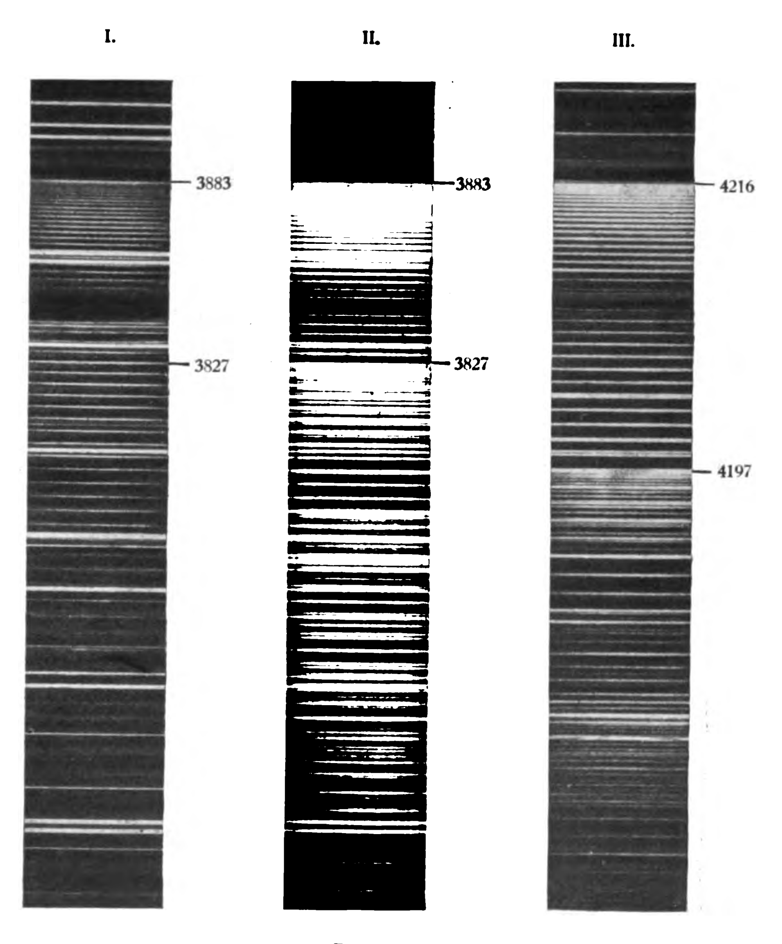


Fig. 2.

Fig. 2I zeigt die Bandengruppe λ 3883. Man sieht fast nur Linien der ersten Teilbanden. Von der Stelle der Nullinie ab beginnen die beiden Zweige mit den ersten Linien, die schwach, aber noch deutlich zu sehen sind, erreichen die Maxima der Intensität bei der achten bis elften Linie und klingen sehr bald ab. Die Linien des negativen Zweiges

verlieren ihre Intensität merklich schon vor der Kante, und von den zurückkehrenden Linien, die bei der Aufnahme mit Kohlenbogen vorherrschen, ist keine Spur zu sehen.

Fig. 2^{II} zeigt gleichfalls die Gruppe λ 3883. Hier und in Fig. 2^{III} war der Anteil des Cyanbandenträgers im Krypton größer als oben. Nur wegen der großen Intensität sieht man die weiteren Teilbanden. Das Fehlen der Nullinie springt hier besonders deutlich ins Auge. Von ihr ist trotz der beträchtlichen Intensität der benachbarten Linien keine Spur zu sehen. Die schwache Linie zwischen den ersten Linien ist die zurückkehrende Linie des negativen Zweiges.

Fig. 2^{III} zeigt die Gruppe λ 4216. Das Auftreten der Intensitätsminima ist auch deutlich, doch wird es in der Nähe der Nullinie durch die Überlagerung mit anderen Linien nicht so übersichtlich wie bei der Gruppe λ 3883.

Die Ursache der Verschiebung der Intensitätsverteilung zugunsten der kleineren Rotationsquantenzahlen ist in der tiefen Temperatur und dem kleinen Druck zu suchen, wie es Heurlinger[1]) und Lenz[2]) in Analogie zu den ultraroten Absorptionsbanden tun. Es läßt sich nicht entscheiden, ob das hier als Füllgas benutzte Krypton oder überhaupt die Edelgase eine spezifische Wirkung dafür ausüben.

[1]) T. Heurlinger, Lund 1918.

[2]) W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 691, 1920.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Elektronenniveaus einiger Bandenspektren.

Von **R. Mecke** in Bonn.

(Eingegangen am 22. März 1926.)

Durch Vergleich der Termaufspaltungen der Bandenspektren mit denen der Linienspektren benachbarter Elemente wird gezeigt, daß die Hydridspektren ZnH, CdH und HgH den Linienspektren der vorhergehenden Elemente Cu, Ag und Au am meisten gleichen. Die Termgröße des Grundzustandes wird auf 50 000 bis 55 000 geschätzt. — Die Termaufspaltungen der Oxydspektra HO, BO, C^+O und NO sind nahezu alle gleich — 126 cm^{-1} — und mit der Termaufspaltung beim Stickstoffatom vergleichbar. Die Termgröße wird hier auf 125 000 geschätzt. Diese Gleichheit der Aufspaltung wird auf eine Tauchbahn des Leuchtelektrons in das Sauerstoffatom zurückgeführt und es ergeben sich hieraus Rückschlüsse auf die Anordnung der Elektronen im Molekül. Ferner werden Angaben gemacht über die bei diesen Bandenspektren mit Aufspaltung der Elektronenenergie zu erwartenden Termformeln der Rotationsenergie.

1. In einer kurzen Notiz in den Naturwissenschaften [1]) habe ich zeigen können, daß eine Reihe von Molekülen mit einer nach Überlegungen von R. Mulliken [2]) alkaliähnlichen Elektronenanordnung — nämlich die Haloidverbindungen der Erdalkalien — eine Dublettaufspaltung aufweisen, die der Landéschen Aufspaltungsregel gehorchen, d. h. proportional Z_i^2/n_a^3 verlaufen. Dieser Regel liegt nun der Gedanke zugrunde, daß sich das Leuchtelektron den für diese Aufspaltung maßgebenden Energiebetrag durch Eintauchen in den Atomrumpf bis zur L-Schale (evtl. K-Schale) holt. In der Tat erhält man auch für die Abschirmungszahl $s = Z - Z_i$ Werte, die mit denen aus den Röntgen-L-Dubletts erschlossenen durchaus vereinbar sind, so daß also überall dort, wo diese Regel erfüllt ist, derartige Tauchbahnen des Leuchtelektrons vorhanden wären. Bei den zweiatomigen Molekülen aber sind nun zwei Fälle möglich: Entweder taucht das Leuchtelektron auf seiner Bahn in die Elektronensysteme beider Atome, dann haben wir auch eine Abhängigkeit der Aufspaltung von den effektiven Ordnungszahlen beider Komponenten des Moleküls zu erwarten. Dieser Fall liegt vor bei den Chlor-, Brom-, Jodverbindungen von Ca, Sr und Ba. Oder aber das Elektron kommt nur dem Wirkungsbereich des einen Atoms nahe, dann dürfte die Aufspaltung auch im weitgehenden Maße vom anderen Bestandteil unabhängig sein, wie es sich für die Fluoridverbindungen von

[1]) R. Mecke, Naturw. **13**, 755, 1925.
[2]) R. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.

Tabelle 1.

Cu ($Z_i = 23{,}4$)	248,4 (357)	Zn (28,1)	578,7	Ga (30,8)	826,1 (688)	ZnH	330,4
Ag (45,5)	919,9 (1040)	Cd (48,5)	1712,9	In (51,8)	2212,6 (1940)	CdH	1001,0
Au (81,7)	3815,5 (3910)	Hg (83)	6397,9	Tl (86,7)	7792 (7140)	HgH	3683,2

Mg, Ca und Sr nachweisen ließ. Inzwischen hat nun E. Hulthén[1]) auch auf die Ähnlichkeit der Dublettaufspaltungen der Elektronenenergien in den Hydridspektren ZnH ($\Delta\nu = 330{,}4$), CdH (1001,0), HgH (3683,2) mit der $p_3 - p_2$ Differenz bei den entsprechenen Atomen ($\Delta\nu = 388{,}9$; 1171,0; 4630,6) hingewiesen. Er vermutet daraus die Existenz weiterer Bandensysteme dieser Hydridspektren, die dem $2\,p_1$-Term entsprechen sollen. Meines Erachtens ist dies aber nicht zutreffend, denn durch das Hinzukommen des Wasserstoffelektrons ist die Anzahl der Elektronen im Molekül ungradzahlig geworden und man erwartet daher nach dem Wechselsatz eine gradzahlige Multiplizität (Dubletts bzw. Quartetts). Die Ähnlichkeit der Aufspaltungen zeigt hingegen nur die geringe Beteiligung des Wasserstoffs an der Energiedifferenzierung der Elektronenbahnen an. Wir können den Vergleich sogar noch weiter durchführen unter Hinzuziehung der Dublettaufspaltungen der jeweils vorhergehenden oder nachfolgenden Elemente (Tabelle 1). Das Verhältnis der Aufspaltungen zeigt bei diesen Elementen zunächst einen ausgeprägten Gang in verschiedener Richtung:

$$\mathrm{Cu/ZnH} = 0{,}75,\quad \mathrm{Ag/CdH} = 0{,}92,\quad \mathrm{Au/HgH} = 1{,}03,$$
$$\mathrm{Ga/ZnH} = 2{,}50,\quad \mathrm{In/CdH} = 2{,}21,\quad \mathrm{Tl/HgH} = 2{,}11.$$

Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß in dem einen Falle die effektiven Ordnungszahlen alle kleiner, in dem anderen alle größer sind als die von Zn, Cd, Hg. Reduzieren wir also die Aufspaltungen auf jeweils gleiche effektive Ordnungszahl[2]) — die Werte sind in der obigen Tabelle in Klammern beigefügt worden —, so erhält man jetzt die folgenden Verhältniszahlen[3]):

$$\mathrm{Cu/ZnH} = 1{,}08,\quad \mathrm{Ag/CdH} = 1{,}04,\quad \mathrm{Au/HgH} = 1{,}07,$$
$$\mathrm{Zn/ZnH} = 1{,}75,\quad \mathrm{Cd/CdH} = 1{,}71,\quad \mathrm{Hg/HgH} = 1{,}74,$$
$$\mathrm{Ga/ZnH} = 2{,}08,\quad \mathrm{In/CdH} = 1{,}94,\quad \mathrm{Tl/HgH} = 1{,}94.$$

[1]) E. Hulthén, Nature **116**, 642, 1925.

[2]) Die Werte sind aus den bekannten Serientermen berechnet worden, vgl. A. Landé, ZS. f. Phys. **25**, 51, 1924.

[3]) Für Triplettsysteme muß die Differenz $2\,p_3 - 2\,p_1$ genommen werden.

Hieraus müssen wir entnehmen, daß die Elektronenanordnungen in den Hydridspektren denen der vorhergehenden Atome am meisten nahekommen und wir können nun weiter schließen, daß für diese Hydridspektra die $2p_1$-Terme dieselbe Größe besitzen wie die von Cu (31523), Ag (30622) und Au (33287), d. h. etwa 30000 bis 33000. Der Grundzustand der Moleküle — $1s$ mit $n_a = 1,4$ — käme dann bei rund 50000—55000 zu liegen, da $1s - 2p_1$ die folgenden Werte[1]) besitzt: ZnH 23263, CdH 22277, HgH 24933. Wenn wir dieselben Überlegungen auch auf die MgH-Banden anwenden, so erhalten wir hier einen $3p_i$-Term.

2. Wir betrachten jetzt einen anderen Fall, wo das Elektron offensichtlich nur in das eine der beiden Elektronensysteme hineintaucht, nämlich die Oxydspektra der leichten Elemente HO (sogenannte Wasserdampfbanden bei λ 3064), BO, C^+O und NO (sogenannte dritte positive Stickstoffgruppe), die alle fast die gleiche Dublettaufspaltung — $\Delta\nu = 126,6$, 126, 126 und 122 — besitzen. Auf Grund anderer Tatsachen dürften die Träger der betreffenden Bandenspektra als gesichert gelten und in Betracht kommt somit — besonders bei dem Hydridspektrum HO — nur eine Tauchbahn in das Elektronensystem des Sauerstoffs[2]). Bereits früher[3]) hatte ich als Beispiel für die Gültigkeit des Verschiebungs- und Wechselsatzes bei Bandenspektra auf die große Ähnlichkeit der Spektra von C^+O und BO (bzw. CN und N_2^+) hingewiesen und daraus auf eine Ionisierung des Kohlenstoffatoms und auf ein Fehlen der vierfachen Rydbergkonstanten bei diesem Funkenspektrum geschlossen. Der Grund hierfür ist jetzt einleuchtend: Das Leuchtelektron bewegt sich hauptsächlich nur unter dem Einfluß des Sauerstoffatoms, so daß wir jetzt wieder dieselben Vergleiche wie oben

[1]) Siehe R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

[2]) R. Mulliken, dem ich diese Ergebnisse mitteilte, schrieb mir, daß auch er zum gleichen Resultat einer Sauerstofftauchbahn bei BO und C^+O gelangt ist (erscheint in Proc. Nat. Soc.). R. T. Birge stellt ähnliche Vergleiche zwischen Molekül- und Atomspektren auf. Er geht jedoch nicht so ins Einzelne, hält aber in allen Fällen die Anwendbarkeit der Rydbergformel bei Bandenspektra für möglich (erscheint in Nature). In einer neuen Arbeit, die er mir im Manuskript zusandte, wendet F. Hund die bei den Atomspektren neu entwickelten Vorstellungen und Regeln über das Verhalten gebundener Elektronen auf die Bandenspektra an und schließt daraus auf die hier zu erwartende Feinstruktur. — Allen drei Herren bin ich für ihre Mitteilungen zum Danke verpflichtet. — Entgegen diesen Ansichten scheint A. Kratzer (Enz. d. Math. Wissensch. **5**, 3, 852, 1925) noch den Standpunkt zu vertreten, daß die Anwendbarkeit des Wechsel- und Verschiebungssatzes auf Bandenspektra „weder empirisch noch theoretisch hinreichend gestützt ist".

[3]) R. Mecke, Naturw. **13**, 698, 1925.

anstellen können. I. S. Bowen und R. A. Millikan[1]) geben als Aufspaltungen der Atomspektren vom Stickstoff $1\,p_3 - 1\,p_1 = 85{,}3$ und Sauerstoff zu $1\,p_3 - 1\,p_1 = 224{,}0$ an, ferner als effektive Ordnungszahlen 3,91 bzw. 4,98. Reduziert man wieder die Aufspaltung von N auf gleiche effektive Ordnungszahl ($\Delta\nu_{\text{red.}} = 137$), so erhält man für die Verhältnisse der Aufspaltungen — O/MeO = 1,77 und N/MeO = 1,08 — die gleichen Werte wie oben. Man käme hier somit auf einen Termwert von rund 150000, doch kann bei diesen hohen Werten die Abschätzung nur roh sein, da schon kleine Änderungen der effektiven Quantenzahl n_a naturgemäß große Änderungen im Termwert hervorrufen. Immerhin sind für diese Atome derart hohe Termwerte nichts seltenes. Schon bei den Bandenspektren folgt aus den Ionisierungsspannungen, z. B. nach den Messungen von H. Sponer[2]) für den Grundzustand des Stickstoffmoleküls ein Termwert von 133000, für das neutrale CO-Molekül nach R. T. Birge[3]) 115000, für Sauerstoff 125000. Auch die Termaufspaltungen der ersten ($\Delta\nu = 22$) und zweiten ($\Delta\nu = 7{,}5$) positiven Stickstoffbanden sind mit den von H. Sponer[2]) angegebenen Termwerten durchaus vereinbar. Für die hier vorliegenden Triplettsysteme muß jedoch noch mehr Tatsachenmaterial abgewartet werden. Ich möchte daher den Wert von 150000 nur als obere Grenze des $2\,p_i$-Terms ansehen, durch den Einfluß des anderen Atoms wird er sich etwas erniedrigen. Ich habe daher in Tabelle 2 unter Zugrundelegung eines angenäherten

Tabelle 2.

Träger		ν_e	a	b	J
HO	B_1	125 000	3569		15,5 V
	C	92 577	3085,4	97,4	11,4
$B^{11}O$	A	148 522	1873,2	11,7	18,4
	B_1	125 000	1247,9	10,6	15,5
	C	105 641	1268,8	10,0	13,0
C^+O	A	145 345	2199,1	15,5	18,0
	B_1	125 000	1547	13,0	15,5
	C	99 629	1701,1	25,6	12,3
NO	A	169 076	1859,5	13,8	20,9
	B_1	125 000	2345,1	14,4	15,5
	B'	126 404	1034	8	15,6
	C	55 043	1681,4	15,2	6,9

[1]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 600, 1925.
[2]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.
[3]) R. T. Birge, erscheint in Nature.

Wertes von 125 000 die bisher bekanntgewordenen Energieniveaus [d. h. Elektronenenergie plus Oszillationsenergie $\nu_e + (an - bn^2)$] dieser vier Moleküle nebst den hieraus berechenbaren Abtrennungsarbeiten in Volt angegeben.

Im einzelnen sei hierzu folgendes bemerkt: Unter Beibehaltung der alten Termbezeichnung ist der tiefste Term stets der „A-Term" ($1\,s$), der in Dubletts aufgespaltene Term ($1\,p_i$) der „B-Term", der nächst höhere Einfachterm [1]), den R. Mulliken [2]) auch als s-Term deutet, der „C-Term". Da dieser auch mit dem Grundterm zu kombinieren vermag, so ist er mit den gestrichenen Termen vergleichbar. Bei den Wasserdampfbanden zeigen nur die Kombinationsbeziehungen des Endterms die für die Aufspaltung der Elektronenenergie stets charakteristische Abweichung vom linearen Verlauf [3]) mit m, so daß hier noch ein tiefer gelegener Einfachterm zu erwarten ist. Bei einem Vergleich der Kernschwingungsfrequenzen zwecks Abschätzung der Bindungsenergien ist ferner zu beachten, daß die resultierende Masse, die bekanntlich mit der Quadratwurzel in die Formel für die Oszillationsschwingung eingeht, bei OH sehr klein ist. Reduziert man die Kernschwingungen aber auf gleiche Masse, so kommt die Bindungsenergie von OH für $1\,p_i$ zwischen BO und C^+O zu stehen.

Bei BO und C^+O sind alle drei Kombinationen $B_i - A$, $C - A$, $C - B_i$ bekannt. Aus ihnen folgt sofort, daß die Terme A und C einfach sind. Die bei der $B_i - A$- und $C - B_i$-Kombination beobachteten engen Doppelbanden, welche ich seinerzeit als Aufspaltung von A und C gedeutet hatte, sind auf das Auftreten eines Q-Zweiges neben dem R- und P-Zweig zurückzuführen, wie eine genauere Analyse von C^+O und NO gezeigt hat. Bei der $C - A$-Kombination fehlen diese Q-Zweige, ihr Auftreten scheint also stets an einen Mehrfachterm geknüpft zu sein.

Bei NO liefert die Kombination $B_i - A$ die bekannten Banden der dritten positiven Stickstoffgruppe (γ-Banden des NO). $C - B_i$ ist ein von Hopfield und Birge [4]) gefundenes Stickstoffspektrum im Schumanngebiet, das H. Sponer [5]) dem NO in der angegebenen Weise zuschreibt.

---

[1]) Einfach stets nur in bezug auf die Elektronenenergie. Eine Differenzierung der Rotationsenergie bleibt unter Umständen auch hier als „Feinstruktur" der Banden bestehen (z. B. CN und N_2^+).

[2]) R. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.

[3]) G. H. Dieke, Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam **34**, 100, 1925; R. T. Birge, Phys. Rev. **25**, 240, 1925.

[4]) R. T. Birge und I. T. Hopfield, Nature **116**, 15, 1925.

[5]) H. Sponer, Nature **117**, 81, 1926.

$B_i' - A$ liefert die β-Banden des NO im aktiven Stickstoff, Dublettbanden mit einer Aufspaltung $\Delta\nu = 87$, die bei den anderen Oxydbanden noch kein Analogon gefunden haben.

3. Es lassen sich nun auch einige Aussagen über die bei diesen Molekülen zu erwartende Elektronenanordnung machen. Abgesehen von den Elektronen der voll ausgebildeten K-Schalen, die den betreffenden Atomen wohl stets erhalten bleiben dürften und uns deshalb hier nicht interessieren, besitzt OH ($\Sigma Z = 9$) noch 7, BO (13) und C^+O (14) je 9, NO (15) aber 11 äußere Elektronen. Wenn also die Regel gilt. daß bei Molekülen, deren Leuchtelektron nur dem einen (zweiwertigen) Atom angehört, das Bandenspektrum stets dem Linienspektrum des vorhergehenden Elementes gleicht[1]), so hätten wir beim gebundenen Sauerstoff fünf äußere Elektronen anzunehmen und es blieben dann für das andere Atom im obigen Falle noch zwei (HO), vier (BO und C^+O) und sechs (NO) Elektronen übrig, mit anderen Worten: Von den beiden ausgezeichneten Valenzelektronen des Sauerstoffs — dasselbe gilt selbstverständlich auch für ZnH, CdH und HgH — fungiert das eine als Leuchtelektron, das andere hingegen wird für die Bindung an das andere Atom benötigt und bildet mit dessen Valenzelektronen eine stabilere Anordnung von zwei, vier bzw. sechs Elektronen.

In der Fortführung dieser Oxydreihe OH ($Z = 9$), BO (13), C^+O (14), NO (15) käme man jetzt zum „Autoxyd" O_2 (16). Wie steht es nun mit den Bandenspektren des Sauerstoffmoleküls? Das einfach ionisierte Molekül O_2^+ besitzt mit NO gleiche Elektronenzahl (15) und in Analogie zu der Ähnlichkeit von C^+O mit BO, N_2^+ mit CN sollten wir bei λ 2200 ein negatives Sauerstoffspektrum mit Dublettbanden $\Delta\nu \sim 126$ und einer Schwingungsfrequenz des Anfangszustandes von rund 2500 erwarten. Versuche, die zur Auffindung dieses Spektrums in dieser Richtung mit der von R. Frerichs[2]) ausgebildeten Lichtquelle unternommen wurden, haben bisher noch keinen Erfolg gehabt, obwohl gerade diese Lichtquelle zur Erzeugung negativer Bandenspektra günstig ist. Erhalten tut man nur zwei negative Spektren: ein recht lichtschwaches Spektrum[3]) mit der Kantenformel $\nu = 36466 + (884{,}0\,n - 13{,}7\,n^2) - (1827{,}1\,n' - 16{,}6\,n'^2)$, das in Struktur und Aussehen den

[1]) Diese Regel wird weiter bestätigt durch die Aufspaltung des SnCl ($\Delta\nu = 2360$) und des In ($\Delta\nu = 2213$). S. W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 381, 1926.

[2]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **35**, 683, 1926.

[3]) R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 683, 1924.

β-Banden des NO (siehe oben) sehr gleicht (die Aufspaltung der Dublettbanden beträgt jedoch 200), ferner noch die bekannten negativen Sauerstoffbanden im Rotgelben mit der Formel $\nu = 16\,592{,}2 + (1180{,}3\,n - 17{,}8\,n^2) - (1026{,}1\,n' - 11{,}1\,n'^2)$. Die Multiplizität dieses recht komplizierten und deshalb noch nicht vollständig analysierten Spektrums [1]) scheint jedoch größer zu sein, da in jeder Bande zum mindesten vier Ausgangsstellen von Serien festgestellt werden konnten, die einen Frequenzabstand von rund 50 cm^{-1} haben. Es sieht also so aus, als ob in der Reihe der Oxyde HO, BO, C^+O, NO, O_2^+ hier zum ersten Male andere Verhältnisse auftreten und vielleicht ein Einfluß beider Sauerstoffatome auf die Bahn des Leuchtelektrons besteht.

Einige Worte noch über die verschiedenen Typen der Bandenfeinstruktur im Zusammenhang mit den obigen Resultaten. In den beiden soeben behandelten Reihen 1. MgH, ZnH, CdH, HgH und 2. HO (BO), C^+O, NO sind nur die Bandenspektra der jeweilig ersten Moleküle vom Typus II [2]), während bei den übrigen Spektren ein Annähern der Dublettkomponenten sich äußerlich nicht bemerkbar macht und jede Einzelbande des Dubletts ein Vertreter des Typus I ist. Also nur bei MgH und OH tritt mit zunehmender Rotationsenergie ein Zusammenrücken der Dublettabstände, d. h. eine Vereinfachung der Elektronenniveaus ein, eine Eigenschaft, die bei Triplettsystemen durch den Bandentypus III charakterisiert wird. Wir haben hier ein gewisses Analogon zum Paschen-Back-Effekt der Zeemanaufspaltung und die Ursache dürfte auch wirklich dieselbe sein, nämlich ein Entkoppelungsvorgang der Wechselwirkungen der Elektronen untereinander (verbunden mit anderen Einstellungsmöglichkeiten von Leuchtelektron und Rumpfelektronen), der stets dann auftritt, wenn die Termaufspaltung klein wird beim Atom relativ zu der Energie der Larmorpräzession im Magnetfeld, bei Molekülen hingegen klein zur Rotationsenergie des Molekülkernes. Wir erwarten deshalb Banden des Typus II nur entweder bei leichten Verbindungen mit kleinem Trägheitsmoment — große Rotationsenergie — (CH, OH, MgH) oder aber bei kleinen Termaufspaltungen (MgH, C_2, N_2), bei schweren Verbindungen mit großen Termaufspaltungen oder bei den Einfachtermen (z. B. CN, N_2^+) hingegen nur Banden des Typus I. Diesen Übergang der Bandenstruktur vom Typus II zu Typus I, der sich bei den hier behan-

[1]) Herr Frerichs hat mir in liebenswürdiger Weise sein Plattenmaterial zur Verfügung gestellt.

[2]) Vgl. meinen Bericht über Bandenspektren: R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.



delten Spektra kontinuierlich vollzieht und besonders deutlich auch bei der zweiten positiven Stickstoffgruppe zum Ausdruck kommt, vermag nun die von Kramer und Pauli entwickelte und von Kratzer beim $C+H$-Spektrum angewendete Formel $\frac{h^2}{8\pi^2 J}(\sqrt{m^2-\sigma^2}-\varrho)^2$ nicht darzustellen. Bei den N_2-Banden hatte ich nun an ihrer Stelle den ganz ähnlichen Formelausdruck $B(\sqrt{m^2+\sigma^2}-\varrho)^2$ abgeleitet [1]), wo σ jetzt allerdings nicht mehr die Bedeutung des Elektronenimpulses um die Kernverbindungsachse [2]) hat, sondern ein Maß darstellt für die Größe der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernrotation: je kleiner σ wird, um so leichter tritt die Entkoppelung ein und um so mehr nähert sich dann die Feinstruktur der Bande dem Typus II. Diesen Grenzfall eines sehr kleinen σ weisen nur die $C+H$-Banden auf, wo infolge der hier notwendigen Reihenentwicklung des Wurzelausdruckes ein Entscheid über das Vorzeichen von σ nicht mehr getroffen werden kann. Jede Systematik der Bandenspektra und jedes Molekülmodell, das auch die Elektronenbewegung enthalten soll, muß deshalb auf derartige Koppelungsenergien Rücksicht nehmen. Diese Ausführungen sollen zeigen, wie hierbei die bei den Linienspektren erzielten Ergebnisse zu verwerten sind.

Bonn, Phys. Inst. d. Univ., März 1926.

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. 28, 261, 1924. Durch ausführliche Mitteilung des Zahlenmaterials hatte ich hier den Nachweis gebracht, daß diese Termformel eine befriedigende Darstellung der Beobachtungen gestattet. Trotzdem bezweifelt A. Kratzer (Enz. d. Math. Wissensch. 5, 3, 832, 1925) bei der Kritik meiner Arbeit die Brauchbarkeit dieser Formel, kann aber an Stelle seiner Formel, die — abgesehen von den $C+H$-Banden — in allen bisher bekanntgewordenen Fällen aus den oben angeführten Gründen versagt hat, keine bessere setzen.

[2]) Hiermit soll keineswegs die Existenz eines derartigen Impulses um die Figurenachse des Moleküls abgeleugnet werden. Ich halte im Gegenteil bei all diesen Mehrfachtermen das Auftreten eines solchen Impulses, der gequantelt ist und damit die Termaufspaltung bewirkt, für gesichert, nur die Darstellung dieses Impulses durch obige Formel halte ich für fraglich.

Über den elektrischen Kontakt von glühendem Platin im Vakuum.

Von **Hermann Rohmann** in Hann.-Münden.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1926.)

Es wird der Stromübergang untersucht, der zwischen zwei längere Zeit im Vakuum ausgeglühten Platindrähten auftritt, wenn die zwischen ihnen angelegte Feldstärke kritische Werte überschreitet. Es zeigt sich, daß der Stromübergang bei einem derartigen elektrischen Kontakt willkürlich unipolar gemacht werden kann, wenn die Elektrodendrähte glühend unter Spannungen von einigen 100 Volt bei einigen Megohm Vorschaltwiderstand zur Berührung gebracht und langsam auseinandergezogen werden. Gleichzeitig wird dabei die Einsatzfeldstärke für die bevorzugte Stromrichtung stark verkleinert, für die entgegengesetzte vergrößert. Die Art des Stromüberganges ist charakteristisch unterschieden von derjenigen zwischen einer ausgeglühten und einer kalten, gasbeladenen Elektrode. Für den durch Feldstärke erzwungenen Stromübergang in der letzteren Anordnung sowie für denjenigen zwischen kalten, unausgeglühten Elektroden muß also der Gasgehalt der Metalle eine wesentliche Rolle spielen. — Eine bei der Erzeugung und der Kontrolle des Vakuums benutzte Ausführungsform des Knudsenschen Goldblattmanometers für großen Meßbereich wird beschrieben.

1. Vor einiger Zeit zeigte ich in einer Arbeit[1]), die im folgenden als Arbeit II angeführt wird, daß zwischen Platinelektroden, von denen die eine kalt, die andere glühend ist, im Vakuum bei Spannungen von etwa 100 Volt Strom auftritt, wenn die Elektrodenentfernung so klein gewählt wird, daß die Feldstärke einen Wert von etwa 100000 Volt/cm erreicht. Dieser durch die Feldstärke erzwungene Strom überlagert sich dem etwa vorhandenen Glühelektronenstrom und ist von ihm unterschieden durch folgende Merkmale: Der erzwungene Strom erscheint bei relativ kleiner Feldstärke nur, wenn der Glühdraht positive Elektrode ist. Die Klemmspannung des erzwungenen Stromes an der Entladungsstrecke ist bis zu einer gewissen Grenze unabhängig von der Stromstärke.

Um eine kurze Bezeichnung zu haben, wollen wir eine Entladungsstrecke, in der ein durch Feldstärke erzwungener Strom fließt, einen Kontakt nennen und den Strom einen Kontaktstrom, auch dann, wenn die Elektroden sich sichtlich nicht berühren.

Die Frage nach den Trägern der beschriebenen Entladungsform läßt sich durch Versuche mit geringen Spannungen, wie sie mir bisher nur zur Verfügung standen, kaum direkt behandeln. Ich habe daher versucht, die Frage zunächst etwas zu klären durch Untersuchung der

[1]) H. Rohmann, ZS. f. Phys. **34**, 94, 1924.



Entladungserscheinungen, die auftreten, wenn beide Elektroden im Vakuum ausgeglüht werden.

2. Anordnung. In den früher benutzten Apparat habe ich dazu an Stelle der kalten Elektrode einen zweiten Glühdraht eingebaut. Dieser ist samt seiner Heizbatterie durch Bernstein gut gegen die Erde und gegen das Gehäuse des Apparats isoliert. Die neue Glühelektrode ist in ihrer äußeren Form ähnlich ausgeführt wie die Elektrode, die in einer früheren Arbeit[1]) (im folgenden als Arbeit I angeführt) als Fig. 3 abgebildet ist. Sie wird in den für die „feste“ Elektrode bestimmten justierbaren Halter des Mikrometers eingesetzt. Der Glühdraht ist an der Stelle der Berührungsfläche der früheren kalten Elektrode als flacher Bogen von etwa 3 mm Länge zwischen kleinen Messingbacken eingespannt. Der in der Apparatur von Arbeit II schon vorhandene „bewegliche“ Glühdraht bildet einen ähnlichen flachen Bogen von etwa 5 mm Länge, so daß die Elektrodenanordnung einigermaßen symmetrisch ist. Die beiden Elektroden wurden so gegeneinander gestellt, daß die Ebenen ihrer Drahtbögen rechtwinklig gekreuzt waren. Die Berührungsstelle konnte durch das Fenster der Apparathülle mit einem schwachen Mikroskop betrachtet werden.

Für die unten zu beschreibenden Versuche verwandte ich als Glühdraht meist einen Platindraht von 0,04 mm Durchmesser, zum Teil auch Draht von etwa gleicher Dicke aus einer Legierung von Platin mit 10 Proz. Iridium (Haardraht von Hartmann und Braun). Vor dem Einsetzen wurden die Drähte in konzentrierter Salpetersäure gekocht und in destilliertem Wasser abgespült. Beim Einsetzen wurden nur die Drahtenden mit sauberer Pinzette berührt.

Die Temperatur der glühenden Drähte wurde bestimmt durch ein Mikropyrometer, das aus einem schwachen Mikroskop durch Einsetzen eines Glühdrahts in die Bildebene hergestellt war. Das Pyrometer wurde an einem mit Thermoelement gemessenen elektrischen Ofen geeicht.

Für die Untersuchung des Kontaktstroms wurde dieselbe elektrische Schaltung benutzt wie bei der vorhergehenden Untersuchung. Sie ist in Fig. 4 der Arbeit II dargestellt.

Der größeren Sicherheit wegen wurden einzelne Beobachtungen ausgeführt auch mit einem empfindlichen Drehspulgalvanometer, das hinter den Erdungswiderstand R geschaltet war. Als Widerstand R wurde meist benutzt ein Amylalkohol-Jodcadmium-Widerstand von $4 \cdot 10^9$ Ohm.

---

[1]) H. Rohmann, ZS. f. Phys. 31, 311, 1925.

Er konnte ersetzt werden durch einen Silitwiderstand von 10^7 Ohm oder durch einen Xylol-Amylalkohol-Widerstand von $5 \cdot 10^{11}$ Ohm. Für die Erzeugung der Spannung am Kontakt standen vier Hochspannungsbatterien von je 80 Volt zur Verfügung.

3. Vakuum und Manometer. Zur Erzeugung des Vakuums wurde die mehrstufige Stahldiffusionspumpe nach Gaede mit der rotierenden Quecksilberpumpe als zeitweiliger Vorpumpe benutzt. Außerdem wurde jetzt der Quecksilberdampf durch Kühlung mit fester Kohlensäure ausgefroren.

Bei der aus gelötetem Messing bestehenden, mit Schliffen und Kittungen versehenen Apparatur ist das Erreichen eines eigentlichen Hoch-

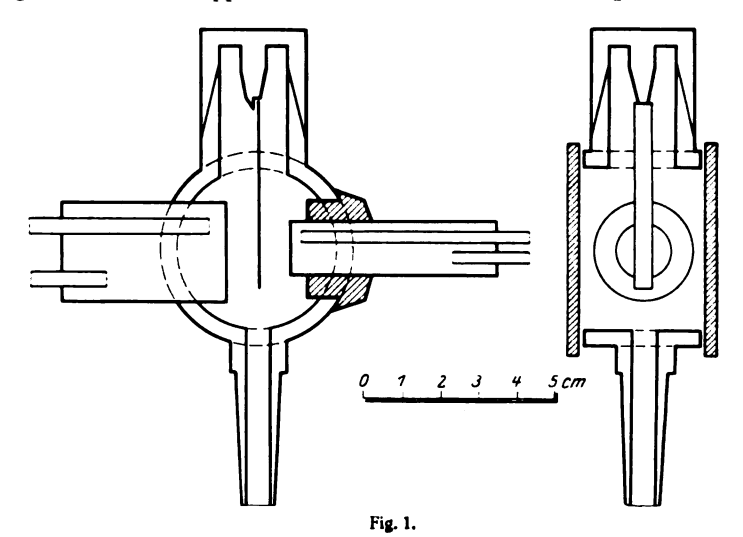


Fig. 1.

vakuums ausgeschlossen. Immerhin gelang es durch ausdauerndes Pumpen und durch sorgfältige Kontrolle der Schliffe und Kittstellen einen Zustand zu erreichen, bei dem sich das erzielte Vakuum in einer Zeit von zwölf Stunden nicht mehr änderte, wenn die Pumpe durch einen Hahn abgestellt war.

Zur Beobachtung des Vakuums und vor allem zum Aufsuchen von Undichtigkeiten habe ich ein Goldblattmanometer nach Knudsen[1]) benutzt, und zwar in der für den vorliegenden Zweck geeigneter gestalteten Ausführungsform, die Fig. 1 darstellt.

[1]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) **44**, 525, 1914.

Das messende Gold- (oder Aluminiumblatt) ist ähnlich wie bei einem Goldblattelektrometer in einem mit Fenstern verschlossenen Metallgehäuse untergebracht. In die Wandung des Gehäuses sind einander gegenüberstehend zwei hohle Metallzylinder eingesetzt, die durch hindurchgeleitetes Wasser auf voneinander verschiedene Temperaturen gebracht werden können. Der linke Zylinder ist mit der Gehäusewand verlötet, der rechte ist von ihr durch Bernstein, so gut als angängig, wärme-isoliert. Die Stellung des Aluminiumblattes wird abgelesen entweder an Skalen, die auf den Fenstern aufgeklebt sind oder durch ein am Gehäuse befestigtes Mikroskop.

Für meine Zwecke erwies es sich als ausreichend, wenn die zur Messung eines Gasdrucks notwendige Temperaturdifferenz zwischen den beiden Zylindern des Instruments hergestellt wurde dadurch, daß der rechte Zylinder mit frisch aus der Wasserleitung entnommenem Wasser auf etwa 8° C abgekühlt wurde, während der Rest des Apparates auf Zimmertemperatur von 18° C blieb. Gegebenenfalls konnte die letztere Temperatur gesichert werden, indem entsprechend temperiertes Wasser aus einem größeren Vorrat durch den linken Zylinder durchgeleitet wurde.

Das benutzte Manometer hatte ein Aluminiumblatt von 36 mm Länge und 3 mm Breite. Die Entfernung zwischen den Endflächen der Zylinder betrug 12 mm. Bei diesen Dimensionen und bei den angegebenen Temperaturdifferenzen klebt das Aluminiumblatt für Drucke zwischen 0,1 und 0,001 mm fest an der kalten Zylinderfläche an. Um nun das Instrument auch für solche Drucke, die bei Beginn des Glühens und beim Aufsuchen von Undichtigkeiten längere Zeit in der Apparatur vorhanden sein können, verwendbar zu machen, wurde es in einer Fassung befestigt, die es gestattet, eine meßbare Neigung gegen die Horizontale herbeizuführen.

Bei Drucken in dem angegebenen Intervall findet man eine vom Druck abhängige Neigung des Instruments, bei der das Aluminiumblatt in seiner Nullstellung gerade labil wird. Bei fest eingestellter Neigung ist die Ausschlagsänderung des Aluminiumblattes ein feines Kriterium auf geringe Druckänderungen. Bei sehr niedrigen Drucken kann die Empfindlichkeit durch Hinneigen des Aluminiumblattes zum kalten Zylinder vergrößert werden.

Für den Anschluß des Manometers an die Vakuumapparatur wurde biegsamer Tombakschlauch der Berlin-Karlsruher Industriewerke benutzt. Die Messungen mit dem neigbaren Instrument unter Verwendung der Wasserleitungstemperatur sind meines Erachtens bequemer als die mit irgend einer anderen Form empfindlicher Manometer.

Eine genaue Eichung des Apparates konnte ich in Ermangelung eines Mac Leods bisher noch nicht vornehmen. Um eine Schätzung über die zu seinen Angaben gehörigen Drucke zu haben, bestimmte ich nach erreichtem Endvakuum die Ausschläge des Aluminiumblattes, die für die angegebene Temperaturdifferenz der Zylinder auftreten mit Kohlensäurekühlung und nach deren Entfernung. Ich fand bei mehreren Versuchen für das Endvakuum mit Kühlung einen Ausschlag von einem Skalenteil am Ablesemikroskop, ohne Kühlung dagegen einen Ausschlag von sechs Skalenteilen (der letztere Ausschlag entspricht etwa 1 mm wahrem Ausschlag). Mit den bekannten Vorbehalten wegen der Wirkungsweise des Manometers wird man also seine Empfindlichkeit zu 0,0002 mm Hg-Druck je Skalenteil Ausschlag einschätzen.

Der bei Kohlensäurekühlung verbleibende Ausschlag von einem Skalenteil am Manometer verminderte sich in der Apparatur trotz mitunter dreiwöchentlichen ununterbrochenen Pumpens nicht. Dabei war, wie bemerkt, die Anordnung soweit dicht, daß der betreffende Druck bei über Nacht abgestellter Pumpe erhalten blieb. Die Konstanz des Druckes könnte sowohl durch die auf den Metallwänden okkludierten Gase, wie auch durch Dämpfe von Picein oder Ramsayfett usw. hervorgerufen werden.

4. Beobachtungsresultate. Beim Glühen von frisch eingesetzten Elektrodendrähten auf Temperaturen von etwa 2000° C sind die abgegebenen Gasmengen etwa 24 Stunden lang am Manometer nachweisbar. Wenn nach ein- bis zweistündigem Glühen (bei dem die spontane positive Glühemission verschwindet) der Heizstrom für eine Elektrode abgestellt wird, so ist die in Arbeit II beschriebene Art des Elektrizitätsüberganges zwischen glühender und kalter Elektrode beobachtbar. Für Feldstärken von 100000 Volt/cm erhält man Stromübergang bei positiver Glühkathode, man erhält aber keine Stromvergrößerung, wenn die glühende Elektrode negativ ist.

Nach weiter getriebener Entgasung beider Elektroden durch 24- und mehrstündiges Glühen auf Temperaturen bis 1400° C erfährt die Kontakterscheinung eine qualitative Änderung. Sie scheint auf den ersten Blick einen unregelmäßigeren Charakter angenommen zu haben. Wenn man zunächst wieder wie vorher mit einer kalten und einer glühenden Elektrode beobachtet, so findet man bei der einzelnen Beobachtungsreihe zwar ganz ruhige Einstellungen des Elektrometers entsprechend bestimmten Kontaktströmen. Aber für diese Ströme ist jetzt nicht mehr die Klemmspannung unabhängig von der Stromstärke. Vielmehr geht der Elektrometerausschlag über die Skale, wenn zuerst mit $4 \cdot 10^9$ Ohm Endungs-

widerstand ein kleiner Ausschlag eingestellt war und wenn dann ein Widerstand von $5 \cdot 10^{11}$ Ohm eingeschaltet wird. Eine kritische Feldstärke im eigentlichen Sinne existiert also für diese Entladungserscheinung nicht mehr.

Im allgemeinen sind die Werte der Feldstärken, bei denen erzwungener Strom mit dem Elektrometer von 1 Volt/Skalenteil Empfindlichkeit bei $4 \cdot 10^{9}$ Ohm Widerstand merklich ist, wesentlich kleiner als bei dem Entladungstypus der Arbeit II. Bei verschiedenen nacheinander angestellten Beobachtungsreihen wurden aber die Einsatzfeldstärken beim Beginn der Versuche außerordentlich verschiedentlich groß gefunden. Die erzwungene Leitfähigkeit des Kontaktes war meistens unipolar, manchmal aber auch symmetrisch. Das Vorzeichen der Unipolarität war nicht mehr durch die Richtung von der glühenden zur kalten Elektrode bestimmt, es konnte umgekehrt sein.

Nach einigem Suchen fand ich, daß die Art der Leitfähigkeit des Kontaktes und seine Unipolarität beeinflußt und verändert werden, wenn die Elektroden — beide, oder mindestens eine glühend — zur eigentlichen, metallischen Berührung gebracht werden, und wenn bei dieser Berührung und beim Auseinanderziehen Strom durch den Kontakt fließt. Wegen der Formänderung, die die Glühdrähte beim Verändern des Heizstroms erfahren, kommen beim Aufsuchen einer bestimmten Einstellung solche Berührungen leicht unbeabsichtigt und unbemerkt vor, woraus der erste Eindruck einer Regellosigkeit des Erscheinungskomplexes entsteht. Wenn die Aufmerksamkeit erst einmal auf diesen Punkt gelenkt ist, so sind solche Berührungen vermeidbar und die Beobachtungen lassen dann Gesetzmäßigkeiten erkennen.

Die Berührung der beiden glühenden Elektroden unter Spannung hat zur Folge, daß nach der Trennung die gleiche Spannungsrichtung vergrößerten Kontaktstrom liefert, während für die entgegengesetzte Spannungsrichtung erst bei größerer Feldstärke erzwungener Strom erscheint. Dabei ist die Beeinflussung der Entladungserscheinung durch eine Berührung im allgemeinen um so größer, je stärker der Strom war, der bei der eigentlichen Berührung floß. (Ich verwandte maximal 320 Volt bei 10^{7} Ohm.) Langsames Auseinanderziehen der Elektroden scheint das Entstehen ausgeprägter Unipolarität und sehr kleiner kritischer Feldstärken zu begünstigen.

Die bei einer Berührung erzielte Beeinflussung des Kontaktes ist ziemlich beständig, sowohl zeitlich wie auch gegenüber Spannungsumkehr usw. Sie kann also nicht hervorgerufen sein durch Temperatur-

differenzen der Elektroden oder durch Zündung einer Art von Lichtbogenentladung. Allerdings vergrößert sich eine sehr klein gemachte Einsatzfeldstärke im Zeitraum einer Viertelstunde meistens merklich, aber das Vorzeichen der hergestellten Unipolarität bleibt bestehen, wenn beim weiteren Experimentieren keine Berührung erfolgt und wenn die ursprünglich verwandten Glühtemperaturen nicht stark überschritten werden. Längeres Abkühlen beider Glühdrähte, erzwungener Strom in beiden Richtungen durch die nicht allzu kleine Entladungsstrecke, metallische Berührungen bei Spannungen von wenigen Volt und 10^9 Ohm Widerstand ändern den Sinn der Unipolarität nicht. Diese Manipulationen ändern allerdings die Stromwerte, die für eine bestimmte Spannung und bestimmte Elektrodenentfernung auftreten, mannigfach ab, und zwar in einer nicht eben durchsichtigen Art und Weise; den Charakter der Erscheinung ändern sie aber nicht.

Die Unipolarität des Kontaktes wird umgekehrt durch Berührungen der glühenden Elektroden bei umgekehrter hoher Spannung. Mitunter tritt diese Umkehr nicht bei jeder einzelnen Berührung voll ein. Bei 100 Volt Spannung und 10^7 Ohm Widerstand ist aber durchschnittlich jede zweite Berührung von Erfolg begleitet, falls die Temperatur der Elektroden zwischen 800 und 1000° C liegt. Bei niedrigeren und bei höheren Temperaturen wird der Erfolg etwas unsicherer.

Die Unipolarität des Kontaktes verschwindet, wenn man beide Glühdrähte weit auseinanderzieht und sie längere Zeit (ein bis zwei Stunden) auf Temperaturen von etwa 1400° glüht. Wenn man nach einer solchen Behandlung den erzwungenen Strom untersucht bei auf 800° herabgesetzten Elektrodentemperaturen (bei denen keine am Elektrometer wahrnehmbare spontane Glühelektronenemission vorhanden ist), so zeigt der Kontakt in den meisten Fällen ganz symmetrisches Verhalten, immer ist die Unipolarität stark vermindert.

Aber auch nach sehr langem starkem Glühen stellt eine Berührung unter Spannung immer wieder die Unipolarität her. Einzelne Drahtpaare habe ich drei Wochen lang andauernd geglüht, ohne eine Verminderung oder Veränderung des Effekts zu finden. Jedenfalls geht also die für den Effekt in Frage kommende Eigenschaft der Elektroden durch Glühen nicht verloren.

Der in bezug auf den erzwungenen Strom stark unipolare Kontakt zeigt keinerlei meßbare Einseitigkeit des Glühelektronenstroms bei weit auseinander gezogenen, gleich stark erhitzten Elektroden. Desgleichen ist bei Umkehr der Unipolarität des Kontaktes keinerlei Veränderung

des Glühelektronenstroms der Elektroden wahrnehmbar. Da bei der Berührung der Elektroden nur sehr kleine Stücke der Oberfläche betroffen werden, so schließt das obige Resultat allerdings eine Veränderung der Glühelektronenemission an diesen kleinen Stellen nicht aus.

Die Stromwerte, die man bei einem unipolar oder symmetrisch leitenden Kontakt durch Feldstärke erzwingt, sind für ein und dieselbe Entfernungseinstellung ganz gut reproduzierbar, immer vorausgesetzt, daß metallische Berührung vermieden wird. Dabei ergibt die Einstellung auf eine gewisse Entfernung verschiedene Stromwerte, je nachdem von kleinen oder von großen Abständen her eingestellt wird. Der Strom hat also eine Art Hysteresis, die, wie die unten mitgeteilten Kurven zeigen, dem Sinne nach übereinstimmt mit dem Hysteresiseffekt, den die Berührung ergibt.

Das unerwartet komplizierte Verhalten der lange geglühten Elektrodendrähte erweckt natürlich zunächst den Verdacht, daß durch das Glühen der Drähte mechanische Veränderungen an ihnen, am Mikrometer oder an den bei dem benutzten Apparat notwendigerweise sehr kleinen Isolationen eingetreten sein könnten. Es war aber nie eine Verschlechterung der Isolation bemerkbar, ebensowenig wie eine Veränderung des toten Ganges am Mikrometer oder ein Losewerden der Glühdrähte in ihren Klemmbacken. Alle diese Kontrollen sind bei kalten Glühdrähten, bzw. bei kleinen Spannungen unabhängig von den untersuchten Erscheinungen ausführbar. Die mechanischen Ausbiegungen der Drahtelektroden unter der Wirkung der Feldstärke folgen leicht zu überlegenden Gesetzmäßigkeiten und bleiben nach langem Glühen unverändert. Häufig ist auch eine optische Kontrolle möglich, da die Entfernungen, über die erzwungener Strom fließt, so groß sind, daß man durch den Kontakt hindurchsehen kann; ich habe nie etwas Auffälliges wahrnehmen können.

Zu weiterer Prüfung habe ich einigemal die eine von zwei wochenlang geglühten Elektroden durch einen frischen Draht ersetzt. Nach kurzem Evakuieren und Ausglühen beider Drähte bis zum Verschwinden der positiven Emission des neuen Drahtes ergab sich dann der Entladungstypus von Arbeit II, wenn der alte Draht glühend, der neue kalt benutzt wurde. Bei positivem Glühdraht ergaben also Spannungen von 100 Volt bei 20 bis 30 Mikrometereinheiten Entfernung einen Strom, für den die Klemmspannung von der Stromstärke unabhängig war. Wurde dagegen der neue Draht geglüht und der entgaste Draht kalt benutzt, so war bei positivem Glühdraht keine Einstellung auf einen

mittleren Stromwert zu erzielen. Strom trat nur kurz von der eigentlichen Berührung auf.

Aus diesem Ergebnis wird man zugleich bezüglich des Entladungstypus der Arbeit II den Schluß ziehen müssen, daß für sein Zustandekommen der Gasgehalt der kalten Elektrode wesentliche Vorbedingung ist. Man wird weiter für den Entladungstypus der Arbeit I schließen können, daß der bei nicht ausgeglühten kalten Elektroden erzielte Stromübergang mit relativ großer kritischer Feldstärke wesentlich bedingt ist durch die an oder in den Elektroden befindlichen Gase.

Ob der jetzt beobachtete neue Entladungstypus bei ausgeglühten Elektroden eine dem reinen Metall zukommende Erscheinung ist, oder ob er verursacht wird durch Verunreinigungen der Elektroden, die beim Glühen erst wirksam werden und die bei der Berührung unter Spannung ihren Zustand ändern, darüber läßt sich aus den bisherigen Versuchen wenig schließen. Gegen die Annahme von Verunreinigungen, wenigstens von solchen, die nicht etwa aus dem Metall selbst erst entstehen, spricht die Tatsache, daß die Drähte nach dem Aufhören der Gasabgabe wochenlang hoch geglüht werden können ohne ihre Eigenschaften weiter zu ändern. Dagegen wird man bei dem benutzten Apparat befürchten müssen, daß Dämpfe, etwa des Ramsayfettes, an den Glühdrähten zerlegt werden. Absichtlich vermehrte Einführung solcher Dämpfe durch Erhitzen von gefetteten Wandstellen der Apparatur zeigte freilich keine Art von Einwirkung, die die Wiederherstellung des guten Vakuums überdauert hätte.

Den Vakuumbedingungen und dem Entsagungszustand der Elektroden nach, unter denen die betrachtete Entladungserscheinung zustande kommt, würde man sie für wesensgleich ansehen müssen mit der autoelektronischen Entladung, die Lilienfeld[1]) zur Erzeugung von Röntgenstrahlen benutzt hat. Versucht man entsprechend auf die beobachteten Erscheinungen die Theorie anzuwenden, die Schottky[2]) für erzwungene Elektronenentladungen gibt, so würde man die Wirkung der oben beschriebenen Berührungsbehandlung der Elektroden darin sehen können, daß die jeweils negative Elektrode mit kleinen Spitzen versehen wird, während die positive glatter gemacht wird. Mit der plausibeln Annahme, daß Metallatome nur mit positiver Ladung abgerissen werden können, würde das ein Bild der Erscheinungen geben. Ob dieses Bild geeignet

---

1) J. E. Lilienfeld, Phys. ZS. **23**, 506, 1922.
2) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

ist für eine quantitative Erklärung, erscheint mir fraglich, da die Überschlagsrechnung Schottkys wesentlich größere makroskopische Feldstärken verlangt, als ich sie jetzt beobachte.

Zur Orientierung über die in Betracht kommenden Feldstärken seien im folgenden einige Aufnahmen in den Fig. 2 und 3 dargestellt.

Bei diesen Kurven ist als Abszisse aufgetragen die Elektrodenentfernung; gerechnet von der Stelle metallischer Berührung aus, und zwar in Einheiten $= 2{,}8 \,.\, 10^{-4}$ mm. Die Ordinaten sind die am Elektrometer abgelesenen Werte der Stromstärke in Einheiten $= 0{,}25 \,.\, 10^{-9}$ Amp.

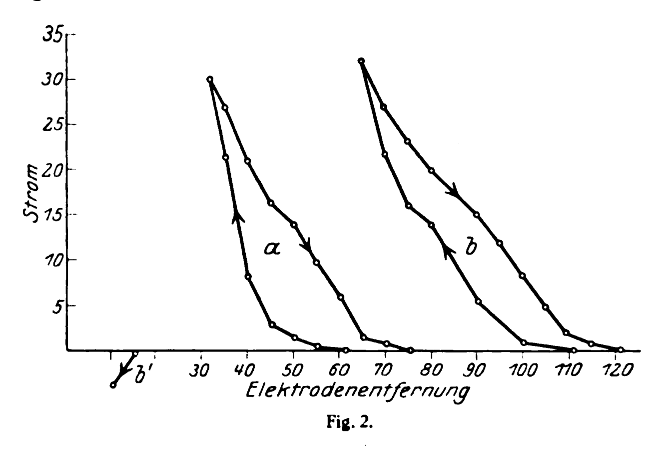


Fig. 2.

Die Kurve *a* der Fig. 2 ist aufgenommen mit zwei Wochen lang ausgeglühten Platindrähten, die zur Messung beide auf eine Temperatur von 800° C. gebracht waren. Für den Versuch wurden 240 Volt Spannung und $4 \,.\, 10^9$ Ohm Widerstand angewandt.

Bei Verminderung des zunächst großen Elektrodenabstandes stieg der Strom auf dem linken Zweige von *a* an, bei der Rückkehr fiel er auf dem rechten Zweige wieder ab. Die Kurve ließ sich öfter durchlaufen ohne ihre Gestalt zu ändern, wenn der Umkehrpunkt bei kleiner Entfernung immer gleich gewählt wurde. (Je näher der Umkehrpunkt bei Null liegt, um so breiter wird die Fläche der Hysteresiskurve.) In jedem Punkte der Kurve *a* ergab das Kommutieren der Spannung etwa den entgegengesetzt gleichen Strom.

Nachdem die Elektroden mit der ursprünglichen Spannungsrichtung einmal zur Berührung gebracht und dann wieder auf größere Entfernungen getrennt worden waren, ergab sich die Kurve *b* der Fig. 2. Beim Kommutieren der Spannung in einem zu *b* gehörigen Punkte zeigte das

Elektrometer keinen Strom an. Für die kommutierte Spannungsrichtung wurde Strom erst merklich bei einer Entfernung von etwa 15 Einheiten, wie in der Figur bei *b'* angedeutet ist.

Fig. 3 ist unmittelbar nach der Messung *b'* von Fig. 2 aufgenommen, nachdem die Heizströme der Elektroden abgestellt und das Mikrometer entsprechend verstellt war. Die Kurve des erzwungenen Stroms ist nicht mehr gut aufzunehmen, da der Ausschlag des Elektrometers bei kalten Elektroden unregelmäßige Veränderungen erfährt. Es war daher nicht möglich, aus den bei Spannungsumkehr beobachteten Strömen festzustellen, ob symmetrische oder unipolare Leitung vorlag. Neues Heizen der Drähte führte wieder zu Kurven analog *b* und *b'* der Fig. 2.

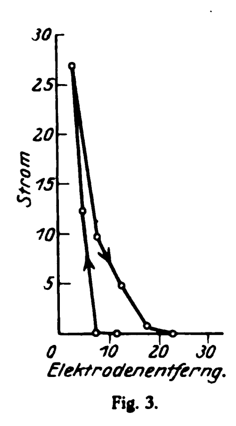


Fig. 3.

Bei kalten Elektroden vergrößert sich die Einsatzfeldstärke ziemlich rasch. Nach Viertelstunden ist meist erzwungener Strom mit 240 Volt nur noch auf einige Mikrometereinheiten Entfernung wahrnehmbar. Das spricht dafür, daß es sich beim Glühversuch um Effekte reiner, gasarmer Metalle handelt. Wird bei glühenden Elektroden das Vakuum durch Einlassen von Luft oder Wasserstoff von einigen $^{1}/_{10}$ mm Hg-Druck verschlechtert, so ist ebenfalls nur in der Nähe der unmittelbaren Berührung noch Stromübergang wahrnehmbar. Auspumpen und etwa halbstündiges Glühen stellt dann den alten Zustand wieder her.

Neben Platindrähten wurden, wie bemerkt, Platiniridiumdrähte untersucht. Sie zeigten ganz dieselben Erscheinungen mit dem Unterschied etwa, daß durch Berührung unter Strom noch wesentlich geringere kritische Feldstärken herbeigeführt wurden. Mit 240 Volt Spannung war bei schwach glühenden Platiniridiumdrähten häufig unipolarer Stromübergang bei 350 Mikrometereinheiten, entsprechend 0,1 mm Entfernung wahrnehmbar. Diese große Leitfähigkeit blieb öfters auch bei kalten Drähten längere Zeit bestehen.

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit habe ich Apparate und Materialien benutzt, die aus freundlichst bewilligten Mitteln des Elektrophysikausschusses der Notgemeinschaft stammen.

Hann.-Münden, Phys. Inst. d. Forstl. Hochschule, 27. März 1926.

Die Rotations-Schwingungsbanden nach der Quantenmechanik.

Von **Lucy Mensing** in Göttingen.

(Eingegangen am 29. März 1926.)

Es wird das dem klassischen Modell des zweiatomigen Moleküls ohne Elektronenimpuls analoge Modell (rotierender anharmonischer Oszillator) nach der neuen Quantenmechanik durchgerechnet. Der reine Rotationsanteil der Energie wird proportional mit $j(j+1)$ ($j = 0, 1, 2 \ldots$), womit der Ausfall der Nullinie bei den Banden richtig herauskommt. — Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind berechnet. Für die Intensitäten der einzelnen Bandenlinien ergeben sich die Formeln von Fowler.

Wir betrachten zweiatomige Moleküle. Wie bei klassischer Behandlung des Problems [1]) machen wir die Annahme, daß sich die beiden Atome als Kraftzentren auffassen lassen, die mit einer nur von der Entfernung abhängigen Kraft aufeinander wirken. — Ein Elektronenimpuls soll nicht vorhanden sein.

Die Hamiltonsche Funktion dieses Modells ist:

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2\,m_0}\{\boldsymbol{p}_x^2 + \boldsymbol{p}_y^2 + \boldsymbol{p}_z^2\} + \boldsymbol{U}(\boldsymbol{r}),$$

wo

$$\frac{1}{m_0} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

(m_1, m_2 Atommassen).

Die Matrix $\boldsymbol{r}$ ist definiert durch $\boldsymbol{r}^2 = \boldsymbol{x}^2 + \boldsymbol{y}^2 + \boldsymbol{z}^2$. $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$ ist die potentielle Energie.

Wir fügen noch eine mit dem Parameter λ proportionale Störung hinzu (z. B. ein homogenes Magnetfeld), durch welche die Entartung aufgehoben wird; dabei soll die z-Achse eine Symmetrieachse für das System bleiben, so daß die zu z parallele Komponente $\boldsymbol{M}_z$ des Drehimpulses konstant ist. Wir beschäftigen uns jedoch zunächst nur mit dem Grenzfall $\lambda = 0$. Nach der Quantenmechanik [2]) ist dann $\boldsymbol{M}_z$ sowohl als auch $\boldsymbol{M}^2 = \boldsymbol{M}_x^2 + \boldsymbol{M}_y^2 + \boldsymbol{M}_z^2$ eine Diagonalmatrix. Man kann den einzelnen Termen des nichtentarteten Systems ($\lambda \neq 0$) zwei Quantenzahlen m, j (magnetische und innere bzw. Rotations-Quantenzahl) zuordnen, derart, daß

$$M_z = \frac{h}{2\pi}m, \quad M^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 j(j+1).$$

[1]) Vgl. z. B. M. Born, Vorlesungen über Atommechanik. § 20.

[2]) M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

Dabei ist j der größte Wert, den m für einen bestimmten Term des entarteten Systems annimmt. Die verschiedenen Terme, die gleiche m, j besitzen, wollen wir durch eine dritte Quantenzahl n unterscheiden; wir rechnen also mit 2×3-dimensionalen Matrizen.

Für $U(r)$ setzen wir eine Entwicklung nach $(r - a)$ an, worin a Diagonalmatrix mit den Diagonalgliedern a ist. a bedeutet den Abstand in der Gleichgewichtslage im rotationslosen Zustand, also

$$\left(\frac{d\,U(r)}{d\,r}\right)_{r=a} = 0.$$

Die Hamiltonsche Funktion ist dann:

$$H = \frac{1}{2\,m_0}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U_0 + \alpha_2 (a - r)^2 + \alpha_3 (a - r)^3 + (\lambda), \tag{1}$$

wo

$$\alpha_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2 U_0}{d\,r^2}\right)_{r=a}, \qquad \alpha_2 = \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3 U_0}{d\,r^3}\right)_{r=a}.$$

Zunächst stellen wir fest, daß r hinsichtlich j und m Diagonalmatrix ist, da nämlich r^2, also auch analytische Funktionen von r^2 wie insbesondere r, mit M_x, M_y, M_z, also auch mit M^2 vertauschbar[1]) sind auf Grund der Vertauschungsrelationen:

$$\left.\begin{aligned} q_k q_l - q_l q_k &= p_k p_l - p_l p_k = 0, \\ p_k q_l - q_l p_k &= \frac{h}{2\pi i}\,1 \text{ für } h = l, \\ &\quad\; 0 \quad\;\; \text{für } h \neq l. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Ferner ist für $\lambda = 0$ r von m unabhängig.

Wir führen zunächst unser Problem auf ein eindimensionales zurück. Dies ist möglich, da sich die kinetische Energie durch $p_r = m_0 \dot{r}$ und durch M^2 ausdrücken läßt.

Für den Fall, daß die potentielle Energie nur von r abhängt, ist bei Pauli[2]) p als Funktion von $r, x, y, z, p_x, p_y, p_z$ angegeben:

$$r p_r = x p_x + y p_y + z p_z + \varepsilon\,1 \quad \left(\varepsilon = \frac{h}{2\pi i}\right). \tag{3}$$

Ferner ist, wie auch bei Pauli abgeleitet:

$$p_r r - r p_r = \varepsilon \,.\, 1,$$

also

$$(r p_r)^2 = r^2 p_r^{\,2} + \varepsilon\, r p_r. \tag{4}$$

[1]) Es ist z. B. $r^2 M_z - M_z r^2$
$= (x^2 + y^2 + z^2)(x p_y - p_x y) - (x p_y - p_x y)(x^2 + y^2 + z^2)$
$= 0$ nach (2).

[2]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **36**, 336, 1926, Gleichung (44').

Man bildet jetzt den Ausdruck

$$r^2 p_r^2 + M^2 = (r p_r)^2 - \varepsilon r p_r + M^2,$$

unter Benutzung von (3) und der Ausdrücke $M_z = x p_y - p_x y \ldots$ Nach Anwendung der elementaren Vertauschungsrelationen (2) ergibt sich leicht, daß

$$r^2 p_r^2 + M^2 = r^2 (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p_r^2 + \frac{M^2}{r^2}. \tag{5}$$

Der Wert (5) wird in (1) eingesetzt; und für r, p_r werden noch neue kanonisch konjugierte Variable eingeführt:

$$r - a = q; \quad p_r = p. \tag{6}$$

Für q und p gilt dann ebenso wie für r, daß sie Diagonalmatrizen in j und m sind und für $\lambda = 0$ unabhängig von m; d. h.

$$\left. \begin{aligned} q(n, j, m;\, n', j', m') &= \delta_{m\,m'}\,\delta_{j\,j'}\, q_j(n, n'), \\ p(n, j, m;\, n', j', m') &= \delta_{m\,m'}\,\delta_{j\,j'}\, p_j(n, n'). \end{aligned} \right\} \tag{7}$$

Die Hamiltonsche Funktion wird mit p, q:

$$H = \frac{1}{2 m_0}\left\{p^2 + \frac{M^2}{a^2}\left(1 + \frac{q}{a}\right)^{-2}\right\}$$

$$+ U_0 + \alpha_2 q^2 + \alpha_3 q^3 + \cdots + (\lambda) \cdots, \tag{8}$$

oder wenn wir noch das zweite Glied nach q/a entwickeln:

$$H = \frac{1}{2 m_0}\left\{p^2 + \frac{M^2}{a^2} - 2\frac{M^2}{a^3} q + q^2\left(2 \alpha_2 m_0 + 3\frac{M^2}{a^4}\right)\right.$$

$$\left. + q^3\left(2 \alpha_3 m_0 - 4\frac{M^2}{a^5}\right) \cdots\right\} + U_0 + (\lambda). \tag{8'}$$

Nach (7) haben die Glieder der Matrizenprodukte hierin die Form:

$$(M^2 q)(n, j, m;\, n' j' m') = M_j^2\, q_j(n; n')\, \delta_{j\,j'}\, \delta_{m,\,m'}.$$

Damit zerfällt die sechsdimensionale Matrizengleichung (8') in zweidimensionale Matrizengleichungen für die verschiedenen Werte von $j = j'$, $m = m'$.

$$H_j = \frac{1}{2 m_0}\left\{p_j^2 + \frac{M_j^2}{a^2} - 2\frac{M_j^2}{a^3} q_j + q_j^2\left(2 \alpha_2 m_0 + 3\frac{M_j^2}{a^4}\right)\right.$$

$$\left. + q_j^3\left(2 \alpha_3 m_0 - 4\frac{M_j^2}{a^5}\right) \cdots\right\} + U_0 + (\lambda). \tag{9}$$

Die Koeffizienten der Matrizen q_j sind jetzt Zahlen.

Durch eine Transformation

$$q_j = q_j' + c_j\,^{1)} \quad p_j' = p_j \tag{10}$$

[1] c_j = Diagonalmatrix mit gleichen Gliedern c_j in der Diagonale.

führen wir das Problem auf das des eindimensionalen anharmonischen Oszillators zurück, indem wir c_j so bestimmen, daß der Koeffizient von q_j' verschwindet; das gibt:

$$H_j = \frac{1}{2\,m_0}\left\{p_j'^2 + a_1 + a_2\,q_j'^2 + a_3\,q_j'^3\right\} + \cdots \tag{11}$$

Die Größen a_1, a_2, a_3 sind Funktionen des Gesamtimpulses M_j^2, und zwar die gleichen Funktionen wie bei klassischer Rechnung. Wir entnehmen sie darum aus **Born**, Atommechanik, wo dafür Reihenentwicklungen nach M bis einschließlich M^2 angegeben sind. Voraussetzung für diese Näherung ist, daß man sich auf so kleine Impulse M_j beschränkt, daß die durch die Zentrifugalkraft erzeugte Abänderung der Gleichgewichtslage $q_j' - q_j = c_j \ll a$. Es ist:

$$c_j = \frac{M_j^2}{m_0} \cdot \frac{1}{2\,a^3\,\alpha_2}. \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{M_j^2}{a^2} + 2\,m_0\,U_0, \\ \sqrt{a_2} &= m_0\sqrt{\frac{2\,\alpha_2}{m_0}}\left[1 + \frac{3\,M_j^2}{4\,m_0\,\alpha_2\,a^3}\left(\frac{1}{a} + \frac{\alpha_3}{\alpha_2}\right)\right], \\ \frac{a_3}{2\,m_0} &= -4\,\frac{M_j^2}{2\,m_0\,a^5} + \alpha_3. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Die Lösung von (11) für den Fall eines harmonischen Oszillators ($a_3 = 0$) entnehmen wir aus der Arbeit von **Born** und **Jordan**[1]), während Energie und Koordinate für den anharmonischen Fall hier nach der Störungstheorie[2]) neu berechnet werden sollen.

Im harmonischen Fall ist

$$W_{n,j}^0 = \frac{\sqrt{a_2}\,h}{2\,\pi\,m_0}\left(n + \tfrac{1}{2}\right) + \frac{a_1}{2\,m_0}, \tag{14}$$

$$|q_{j0}'(n; n+1)|^2 = \frac{h}{4\,\pi\,\sqrt{a_2}}(n+1);\ q_{j0}'(n; m) = 0 \text{ für } m \neq n \pm 1. \tag{15}$$

Wir behandeln dann das anharmonische Glied $q_j'^3$ als Störungsfunktion H_1 und $\frac{a_3}{2\,m_0}$ als Entwicklungsparameter; wir erhalten dadurch

---

[1]) M. **Born**, P. **Jordan**, ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925.

[2]) M. **Born**, W. **Heisenberg**, P. **Jordan**, l. c., Kap. I, § 4.

die Energie des anharmonischen Oszillators in der Form:

$$W_{nj} = W^0_{nj} + \frac{a_3}{2\,m_0} W^1_{nj} + \left(\frac{a_3}{2\,m_0}\right)^2 W^2_{nj}.$$

Es ist $W^1_{nj} = 0$, da $\overline{q'^3_{j0}} = 0$ nach (15).

Aus der Störungsgleichung

$$\boldsymbol{S}_1\boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{H}_0\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{H}_1 = \boldsymbol{W}_1,$$
$$\boldsymbol{H}_1 = \boldsymbol{q}'^3_j$$

erhalten wir die Wirkungsfunktion S in erster Näherung:

$$S_1(n\,n') = \frac{q'^3_{j0}(n,\,n')}{h\,\nu_0(n,\,n')}, \tag{16}$$

worin

$$\nu_0(n\,n') = \frac{\sqrt{a_2}}{2\,\pi\,m_0}(n - n'). \tag{17}$$

Die Störungsenergie in erster Näherung ist zu berechnen aus

$$\boldsymbol{S}_2\boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{H}_0\boldsymbol{S}_2 + \boldsymbol{F} = \boldsymbol{W}^{(2)},$$
$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{H}_0\boldsymbol{S}_1^2 - \boldsymbol{S}_1\boldsymbol{H}_0\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_1\boldsymbol{H}_1 - \boldsymbol{H}_1\boldsymbol{S}_1.$$

Da $\boldsymbol{W}^{(2)} = \overline{\boldsymbol{F}}$, haben wir nur die Diagonalglieder von $\boldsymbol{F}$ zu berechnen. Indem man berücksichtigt, daß $\boldsymbol{q}'_{j0}$ eine Matrix ist, in der nur neben der Hauptdiagonale von Null verschiedene Glieder stehen, erhält man nach elementarer Rechnung:

$$F(n;n) = \frac{2\,\pi\,m_0}{h\sqrt{a_2}}\{|q'^3_{j0}(n;n-1)|^2 - |q'^3_{j0}(n;n+1)|^2 + \tfrac{1}{3}|q'^3_{j0}(n,n-3)|^2 - \tfrac{1}{3}|q'^3_{j0}(n,n+3)|^2\}. \tag{18}$$

Aus (15) erhält man

$$\left.\begin{aligned} |q'^3_{j0}(n;n+1)|^2 &= 9\left(\frac{h}{4\,\pi\sqrt{a_2}}\right)^3(n+1)^3, \\ |q'^3_{j0}(n;n+3)|^2 &= \left(\frac{h}{4\,\pi\sqrt{a_2}}\right)^3(n+1)(n+2)(n+3), \\ |q'^3_{j0}(n;m)|^2 &= 0 \quad \text{für} \quad m \neq \begin{cases} n \pm 1 \\ n \pm 3 \end{cases}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Setzt man dies in (18) ein, so erhält man für die Störungsenergie

$$W^{(2)}_{nj} = -\frac{30\,m_0\,h^2}{32\,\pi^2\,a_2^2}\{n(n+1) + \tfrac{11}{30}\} \tag{20}$$

und damit für die gesamte Energie:

$$W_{nj} = \frac{\sqrt{a_2}\,h}{2\,\pi\,m_0}(n + \tfrac{1}{2}) + \frac{a_1}{2\,m_0} - \left(\frac{a_3}{2\,m_0}\right)^2 \cdot \frac{15\,m_0\,h^2}{16\,\pi^2\,a_2^2}\{n(n+1) + \tfrac{11}{30}\}. \tag{21}$$

Wir führen jetzt die Kernschwingungszahl bei kleiner Amplitude und kleinem Drehimpuls ein:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2\alpha_2}{m_0}} \tag{22}$$

und das Trägheitsmoment im rotationslosen Zustand:

$$A = m_0 a^2. \tag{23}$$

Um endlich mit den in Born, Atommechanik, angegebenen klassischen Formeln möglichst in Übereinstimmung zu kommen, führen wir noch die dort benutzten Abkürzungen ein:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= -\frac{15}{4(2\pi)^6 \nu_0^4 m_0^3}\left(\alpha_3 - 2\frac{M_j^2}{m_0 a^5}\right)^2, \\ &= \alpha_0 - 4\frac{\alpha_0}{\alpha_3}\frac{M_j^2}{m_0 a^5} \\ \beta &= \frac{3}{4\pi m_0^2 \nu_0 h a^3}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^3\left(\frac{1}{a} + \frac{\alpha_3}{\alpha_2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Damit erhalten die Konstanten a_2, a_3 die Werte:

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{a_2} &= 2\pi\nu_0 m_0 + 2\pi m_0 \beta j(j+1), \\ \left(\frac{a_3}{2m_0}\right)^2 &= -\frac{4(2\pi)^6 \nu_0^4 m_0^3}{15}\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Mit (13), (22), (23) und (25) erhalten wir aus (21):

$$\begin{aligned} W_{n,j} = U_0 + \frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 A} + h\left(n + \tfrac{1}{2}\right)\left(\nu_0 + \beta j(j+1)\right) \\ + \alpha h^2\left[n(n+1) + \tfrac{11}{30}\right] + \cdots + (\lambda) + \cdots, \end{aligned} \tag{26}$$

während die klassische Formel heißt:

$$W = U_0 + \frac{h^2 j^2}{8\pi^2 A} + h n(\nu_0 + \beta j^2) + h^2 \alpha n^2 + \cdots$$

In der Quantenmechanik II [1]) ist ganz allgemein bewiesen, daß die Quantenzahl j, die dem gesamten Drehimpuls zugeordnet ist, nur ganz- oder halbzahlig sein kann. Speziell beim Rotator ist $j_{\min} = 0$, j also ganzzahlig, wie Heisenberg [2]) gezeigt hat. Dies gilt auch noch für unser Modell.

Ferner ist in der Quantenmechanik II für j die Auswahlregel abgeleitet: $\Delta j = 0, \pm 1$. Die Sprünge $\Delta j = 0$ sind aber verboten im Falle des Einkörperproblems, also auch bei unserem Modell [3]).

[1]) l. c., Kap. IV.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 891, 1925.

[3]) l. c., Kap. IV, S. 605.

Zu einem Übergang $n \to n'$,
$j \to j-1$

bzw. $j-1 \to j$

gehören nach (26) die Frequenzen

$$\left.\begin{aligned} \left.\begin{matrix}\nu_{j,j-1}\\ \nu_{j-1,j}\end{matrix}\right\} &= (n-n')\nu_0 \pm j\left[\frac{h}{4\pi^2 A} + \beta(1+n+n')\right] \\ &\quad + \beta j^2(n-n') + \alpha_0 h[n(n+1) - n'(n'+1)], \\ j &= 1.\ 2,\ 3\ \ldots \end{aligned}\right\} \qquad (27)$$

Die Formel (27), liefern eine Bande mit ausfallender Nullinie. was bei der klassischen Formel nur bei halbzahliger Rotationsquantenzahl zu erreichen war. Numerieren wir in der klassischen Frequenzformel [1]) sowohl Schwingungs- wie Rotationsquantenzahl halbzahlig, so erhalten wir Übereinstimmung mit unserer Formel (27), in bezug auf das reine Schwingungs- und Rotationsglied und das von der Anharmonizität herrührende Glied ($\sim \alpha_0$). Das von der Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung herrührende Glied ($\sim \beta$) kommt jedoch nach der klassischen Theorie und der Quantenmechanik verschieden heraus.

Wir berechnen noch die Koordinate q_j' nach der Störungstheorie. Nach Quantenmechanik II, Kap. I ist

$$q_j' = q_{j0}' + \frac{a_3}{2m_0}[S_1 q_{j0}' - q_{j0}' S_1]. \qquad (28)$$

Durch Einsetzen der Werte (15) und (16) für q_{j0}' und S_1 erhält man nach kurzer Rechnung unter Vernachlässigung der Glieder mit a_3^2:

$$\left.\begin{aligned} q'(n,n) &= -\frac{a_3}{2m_0}\cdot\frac{3m_0 h}{2\pi\sqrt{a_2}^3}(n+\tfrac{1}{2}), \\ q'(n,n+1) &= q_0'(n,n+1), \\ q'(n,n+2) &= -\frac{a_3}{2m_0}\frac{m_0}{a_2}q_0'(n,n+1)\,q_0'(n+1,n+2), \\ q'(n,k) &= 0 \quad \text{für} \quad k \neq n,\ n\pm 1,\ n\pm 2. \end{aligned}\right\} \qquad (29)$$

(Die Formeln stimmen überein mit den von Born und Jordan berechneten [l. c. Gleichung (87)] in der hier benutzten Näherung.)

Um endlich die Übergangswahrscheinlichkeiten und damit die Intensitäten zu erhalten, haben wir noch die kartesischen Koordinaten x, y, z zu berechnen. Wir vereinfachen das Problem, indem wir die Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung jetzt vernachlässigen; in dieser Näherung wird r_j unabhängig von j. In diesem Falle lassen sich die Glieder $x(k, l)\ldots$ der Matrizen x, y, z leicht durch die bekannten Glieder der Matrix r ausdrücken.

[1]) M. Born, Atommechanik, § 20, Gl. (13).

In der Quantenmechanik II sind die Glieder $x, y, z(n, j, m: n', j' m')$ zerlegt in bekannte Faktoren von j, m und von m freie, unbekannte Faktoren $A(j, j')$. Die letzteren werden wir auf die Größen $r(n, n')$ zurückführen. — Wegen der Auswahlregeln $\Delta m = 0, \pm 1$; $\Delta j = \pm 1$ sind nur die folgenden Glieder der Matrizen von Null verschieden:

$$\left.\begin{aligned}
(x+iy)(n,j,m-1;n',j-1,m) &= \frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{(j-m)(j-m+1)}{j}}\,A(n,j;n',j-1),\\
(x-iy)(n,j,m;n'j-1,m-1) &= -\frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{(j+m)(j+m-1)}{j}}\,A(n,j;n',j-1),\\
z(n,j,m;n',j-1,m) &= \frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{j^2-m^2}{j}}\,A(n,j;n',j-1),\\
(x+iy)(n,j,m-1;n',j+1,m) &= \frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{(j+m)(j-m+2)}{j+1}}\,A(n,j;n',j+1),\\
(x-iy)(n,j,m;n',j+1,m-1) &= -\frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{(j-m+1)(j-m+2)}{j+1}}\,A(n,j;n',j+1),\\
z(n,j,m;n',j+1,m) &= -\frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{(j+1)^2-m^2}{j+1}}\,A(n,j;n',j+1).
\end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Hiervon folgen die Formeln mit $j \to j-1$ direkt aus den Gleichungen (31) und (32) in Quantenmechanik II, Kap. IV; die Formeln mit $j \to j+1$ erhält man durch eine ganz analoge Rechnung.

Wir berechnen ein Glied der Matrix $r^2 = (x+iy)(x-iy)+z^2$; dies wird nach (30):

$$\left.\begin{aligned}
r_j^2(n,n') &= \sum_h r_j(nh)\,r_j(hn')\\
= \sum_h \{&(x+iy)(n,j,m;h,j+1,m+1)(x-iy)(h,j+1,m+1;n',j,m)\\
&+(x+iy)(n,j,m;h,j-1,m+1)(x-iy)(h,j-1,m+1;n',j,m)\\
&+z(n,j,m;h,j+1,m)\,z(h,j+1,m;n',j,m)\\
&+z(n,j,m;h,j-1,m)\,z(h,j-1,m;n',j,m)\},\\
= \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 &\left\{\frac{j-m}{j^2}(2j-1)\sum_h A(n,j;h,j-1)\,A(h,j-1;n',j)\right.\\
&\left.+\frac{j+m+1}{(j+1)^2}(2j+3)\sum_h A(n,j;h,j+1)\,A(h,j+1;n',j)\right\}.
\end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Da beim Fehlen von äußeren Kräften ($\lambda = 0$) r_j unabhängig von m ist, muß der Faktor von m verschwinden; das gibt die Gleichung:

$$\begin{aligned}
&\frac{2j-1}{j^2}\sum_h A(n,j;h,j-1)\,A(h,j-1;n'j)\\
&= \frac{2j+3}{(j+1)^2}\sum_h A(n,j;h,j+1)\,A(h,j+1;n'j).
\end{aligned} \quad (32)$$

Hiermit ergibt sich aus (31):

$$\sum_h r_j(n;\ h)\, r_j(h;\ n') = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \frac{(2j-1)(2j+1)}{j^2} \sum_h A(n,j;\ h,j-1)\, A(h,j-1;\ n'h). \qquad (33)$$

Die Formeln (32) und (33) gelten ganz allgemein für jedes Einkörperproblem. — In dem speziellen Falle, daß r_j unabhängig von j ist, genügen die beiden Gleichungen zur Bestimmung von $A(n,j;\ n',j-1)$. Wie man durch Einsetzen zeigt, werden sie befriedigt durch

$$A(n,j;\ n',j-1) = \frac{h}{2\pi} \frac{j}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}}\, r(n,n'). \qquad (34)$$

Für $r_j = a + c_j + q_j'$ setzen wir die von j unabhängige Näherung, bei der die Änderung der Gleichgewichtslage durch die Zentrifugalkraft vernachlässigt wird. Für q' werden die Werte (29) eingesetzt und für die darin auftretenden Konstanten α_2, α_3 die Näherungen für $j = 0$ nach (25); dann ergibt sich für die Glieder von r:

$$\left.\begin{aligned} r(n;\ n) &= a - \frac{3h\alpha_3}{(2\pi)^4 \nu_0^3 m_0^2}\left(n + \tfrac{1}{2}\right), \\ r(n;\ n\pm 1) &= q_0'(n;\ n\pm 1), \\ r(n;\ n\pm 2) &= -\frac{\alpha_3}{m_0 (2\pi\nu_0)^2}\, q_0'(n,\ n\pm 1)\, q_0'(n\pm 1,\ n\pm 2), \\ r(n,\ n') &= 0 \quad \text{für} \quad n' \neq n,\ n\pm 1,\ n\pm 2. \end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

(Die Formeln gelten bis auf Glieder $\sim \alpha_3^2$ und höhere Potenzen.) Wenn wir noch benutzen, daß nach der Quantenmechanik II [1])

$$x(n,j,m;\ n',j',m\pm 1) \mp i\, y(n,j,m;\ n',j',m\pm 1) = 0,$$

so kennen wir nach (30), (34) und (35) die Koordinatenmatrizen $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, $\boldsymbol{z}$.

$$\left.\begin{aligned} x(n,j,m;\ n',j-1,m-1) &= -\frac{i}{2}\sqrt{\frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)}}\, r(n;\ n'), \\ x(n,j,m-1;\ n',j-1,m) &= \frac{i}{2}\sqrt{\frac{(j-m)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)}}\, r(n;\ n'), \\ z(n,j,m;\ n',j-1,m) &= \sqrt{\frac{j^2-m^2}{(2j-1)(2j+1)}}\, r(n;\ n'). \end{aligned}\right\} \qquad (36)$$

Ähnliche Formeln erhält man hieraus für die Übergänge $j \rightarrow j+1$.

Die Intensität einer Linie wird gegeben durch den Ausdruck:

$$|\ddot{x}(h;\ l)|^2 + |\ddot{y}(h;\ l)|^2 + |\ddot{z}(h;\ l)|^2$$
$$\simeq \nu^4(h;\ l)\left\{|x(h;\ l)|^2 + |y(h;\ l)|^2 + |z(h;\ l)|^2\right\}.$$

[1]) l. c., Kap. IV, Gl. (10″).

Bei verschwindendem äußeren Felde erhält man die Intensität einer Bandenlinie durch die Summe der Intensitäten der Übergänge $m \rightarrow m$, $m \rightarrow m-1$, $m \rightarrow m+1$ multipliziert mit der Anzahl der Atome im Anfangszustand. Diese beträgt für einen Anfangszustand mit den Quantenzahlen n, j:

$$g_j e^{-\frac{W_{nj}}{kT}} = (2j+1) e^{-\frac{W_{nj}}{kT}}$$

(g_j = statistisches Gewicht). Für die Intensitäten erhält man dann nach (36):

$$\left.\begin{aligned} J_{j,j-1}(n, n') &\sim \nu^4 (n, j;\ n', j-1) \cdot j \,|r(n;\ n')|^2 e^{-\frac{W_{nj}}{kT}}, \\ J_{j,j+1}(n, n') &\sim \nu^4 (n, j;\ n', j+1)(j+1)\,|r(n, n')|^2 e^{-\frac{W_{nj}}{kT}}, \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Für die relativen Intensitäten (ohne den durch die Maxwellsche Verteilung bedingten Faktor $e^{-\frac{W_{nj}}{kT}}$) $i = \lim\limits_{T=\infty} J$ erhält man hiernach bis auf Größen $\nu_{\text{rot.}}/\nu_{\text{schw.}}$

$$i_{j,j-1} = i_{j-1,j} \sim j. \tag{38}$$

Die zur Nullinie symmetrischen Bandenlinien haben also im wesentlichen die gleichen Intensitäten. — Die Formel (38) wurde von Fowler[1]) durch andere Überlegungen gefunden.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß sich auch das Verhalten des Moleküls im elektrischen Felde richtig ergibt. Die Zusatzenergie im elektrischen Felde ist $\sim z$, wenn das Feld die z-Richtung hat. Die mittlere Energieänderung ist $\sim \bar{z} = 0$, da alle Diagonalglieder von z nach (36) verschwinden. In Übereinstimmung hiermit hat Barker[2]) an keiner Linie der HCl-Banden einen linearen Starkeffekt gefunden.

Herrn Dr. P. Jordan danke ich für verschiedene Ratschläge bei dieser Arbeit.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

---

[1]) Fowler, Phil. Mag. **49**, 1272, 1925.
[2]) Barker, Astrophys. Journn. **58**, 201, 1923.

Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes.

Von **M. Berek** in Wetzlar.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. März 1926.)

II. Theorie der Interferenzen bei hohen Gangunterschieden unter Berücksichtigung der Kohärenzverhältnisse.

Die Interferenzen bei hohen Gangunterschieden bieten das einfachste Beispiel für die Anwendung der im einleitenden Teile I gegebenen Entwicklungen[1]) dar, weil bei den hier in Frage kommenden Versuchsanordnungen nur solche Schwingungen zur Superposition gelangen, die demselben Erregungszentrum entstammen.

Werden ν Schwingungen superponiert, ist das Amplitudenverhältnis $\frac{A_\mu}{A_{\mu-1}} = k$ und die Wegdifferenz $r_\mu - r_{\mu-1} = \Gamma$, so lautet die bekannte, schon auf G. B. Airy zurückgehende Formel für die Helligkeitsverteilung im Interferenzphänomen[2]):

$$H \sim \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \frac{(1-k^\nu)^2 + 4\,k^\nu \sin^2\left(\frac{\pi\,\Gamma}{\lambda}\,\nu\right)}{(1-k)^2 + 4\,k \sin^2\left(\frac{\pi\,\Gamma}{\lambda}\right)}\, d\lambda. \tag{1}$$

Diese Beziehung gilt aber nur unter der Voraussetzung totaler Kohärenz der ν Schwingungen, d. h. also in Strenge nur für den trivialen Fall $\Gamma = 0$.

Wir wollen im folgenden eine vollständige Theorie der Interferenzen bei hohen Gangunterschieden geben, sowohl unter Berücksichtigung eines endlichen Spektralbereiches, wie auch unter Berücksichtigung der Endlichkeit der Verweilzeit ($\mathfrak{T}$) sowie der Dämpfung (α).

Es muß leider davon abgesehen werden, hier die Ableitung der für beliebig viele ν Schwingungen geltenden Formel zu geben, da die in der Ableitung auftretenden Ausdrücke einen allzu großen Umfang einnehmen. Wir müssen uns darauf beschränken, hier den Gang der Ableitung an dem einfachen Beispiel $\nu = 3$ zu veranschaulichen und werden dann gleich die Endformel für beliebig viele Schwingungen hinschreiben. Das

[1]) M. Berek, ZS. f. Phys. **36**, 675, 1926. Formeln und Figuren aus dem Teile I werden mit I, (...) zitiert, aus dem vorliegenden Teile einfach mit (...).

[2]) Beispiele für die Auswertung dieser Formel, allerdings nur unter Voraussetzung $\lambda_2 - \lambda_1 = d\lambda$, finden sich in E. Gehrcke, Die Anwendung der Interferenzen usw., Braunschweig 1906, S. 66, 67.



Beispiel $\nu = 3$ mußte, obwohl auch schon langwierig, zum mindesten gewählt werden, weil der noch einfachere Fall $\nu = 2$ zu wenig Typisches in der Ableitung erkennen läßt.

Für $\nu = 3$ sind von vornherein drei Fälle zu unterscheiden: die Zeitdifferenz $\tau = \frac{\Gamma}{c}$, um welche zifferngemäß immer eine Schwingung später am Beobachtungsort anlangt als die andere, ist so, daß entweder

$$\left.\begin{array}{llll} \text{a)} & \frac{\Gamma}{c} < \mathfrak{T} \quad \text{und} & \frac{2\Gamma}{c} \leqq \mathfrak{T} & \text{(Fig. 1a)} \\ \text{oder} & & & \\ \text{b)} & \frac{\Gamma}{c} \leqq \mathfrak{T}, & \frac{2\Gamma}{c} > \mathfrak{T} & \text{(Fig. 1b)} \\ \text{oder} & & & \\ \text{c)} & \frac{\Gamma}{c} > \mathfrak{T}, & \frac{2\Gamma}{c} > \mathfrak{T} & \text{(Fig. 1c)} \end{array}\right\} \qquad (2)$$

Im Falle a) unterscheiden wir innerhalb eines Zeitabschnittes $\mathfrak{T}$ am Beobachtungsort zwei Werte der Phasenkonstanten: $2\pi\delta$ und $2\pi d$ und entsprechend zwei Werte der Amplituden: $\mathcal{A}$ und A. Während der Zeit τ_1 sind die Schwingungen 2 und 3 derselben Phasenkonstanten $2\pi\delta$ und entsprechend demselben Amplitudenwert $\mathcal{A}$ zugeordnet, die Schwingung 1 dagegen der Phasenkonstanten $2\pi d$ und dem Amplitudenwert A; während des Zeitabschnittes τ_2 ist nur die Schwingung 3 der Phasenkonstanten $2\pi\delta$ und dem Amplitudenwert $\mathcal{A}$ zugeordnet, die Schwingungen 1 und 2 dagegen der Phasenkonstanten $2\pi d$ und dem Amplitudenwert A; und während des Zeitabschnittes τ_3 schließlich

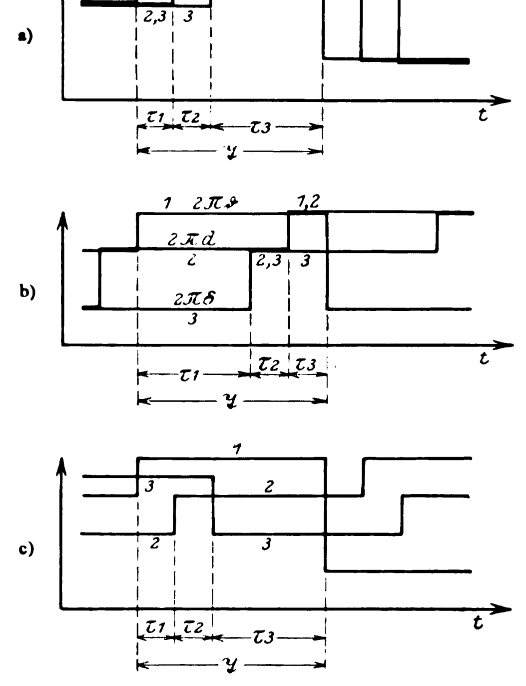


Fig. 1. Graduelle Kohärenz dreier demselben Erregungszentrum entstammenden Schwingungen bei verschiedenem Gangunterschied.

sind alle drei Schwingungen derselben Phasenkonstanten $2\pi d$ und demselben Amplitudenwert A zugeordnet. Jetzt müssen wir noch die Dämpfung der Schwingungen berücksichtigen:

Fassen wir zunächst nur den Zeitabschnitt τ_1 ins Auge und legen unsere Zeitrechnung so, daß wir für den Beginn dieses Zeitabschnittes $t = 0$ setzen. Dann gilt innerhalb des Zeitabschnittes τ_1, wie leicht einzusehen, für

	Amplituden:	Phasenkonstanten:
Schwingung 1 . . .	$A e^{-\alpha t}$	$2\pi d$
„ 2 . . .	$k \boldsymbol{A} e^{-\alpha(t+\mathfrak{T}-\tau_1)}$	$2\pi\delta$
„ 3 . . .	$k^2 \boldsymbol{A} e^{-\alpha(t+\mathfrak{T}-\tau_1-\tau_2)}$	$2\pi\delta$

Bilden wir nun für einen beliebigen Zeitpunkt t des Intervalls τ_1 gemäß I. (9) die resultierende Amplitude $\mathfrak{A}_t$ und beachten gleich, daß $\tau_1 = \tau_2 = \frac{\Gamma}{c}$ ist, so erhalten wir:

$$\begin{aligned}\mathfrak{A}_t^2 = {} & A^2 e^{-2\alpha t} + k^2 \boldsymbol{A}^2 e^{-2\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)} + k^4 \boldsymbol{A}^2 e^{-2\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)} \\ & + 2 A e^{-\alpha t} . k \boldsymbol{A} e^{-\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)} \cos 2\pi\left(\frac{\Gamma}{\lambda} + d - \delta\right) \\ & + 2 A e^{-\alpha t} . k^2 \boldsymbol{A} e^{-\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)} \cos 2\pi\left(\frac{2\Gamma}{\lambda} + d - \delta\right) \\ & + 2 k \boldsymbol{A} e^{-\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)} . k^2 \boldsymbol{A} e^{-\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)} \cos 2\pi \frac{\Gamma}{\lambda} .\end{aligned}$$

Bilden wir nun das Integral

$$J_1 = \int_0^{\tau_1 = \frac{\Gamma}{c}} \mathfrak{A}_t^2 \, dt,$$

so ergibt sich nach geeigneter Zusammenfassung:

$$\begin{aligned}J_1 = \frac{1}{2\alpha} \Big\{ & A^2\left(1 - e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}}\right) + k^2 \boldsymbol{A}^2\left(e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)} - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}\right) \\ & + k^4 \boldsymbol{A}^2\left(e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-2\frac{\Gamma}{c}\right)} - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right) \\ & + 2 k A \boldsymbol{A}\left(e^{-\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)} - e^{-\alpha\left(\mathfrak{T}+\frac{\Gamma}{c}\right)}\right) \cos 2\pi\left(\frac{\Gamma}{\lambda} + d - \delta\right) \\ & + 2 k^2 A \boldsymbol{A}\left(e^{-\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)} - e^{-\alpha\mathfrak{T}}\right) \cos 2\pi\left(\frac{2\Gamma}{\lambda} + d - \delta\right) \\ & + 2 k^3 \boldsymbol{A}^2\left(e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{3\Gamma}{c}\right)} - e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right) \cos 2\pi \frac{\Gamma}{\lambda} \Big\} .\end{aligned}$$

Bilden wir nun den Mittelwert dieses Integrals für alle sich wiederholenden Zeitabschnitte τ_1 innerhalb einer beliebig großen Beobachtungs-

dauer $x\mathfrak{T}$, so werden A und $\boldsymbol{A}$, da sie die nach einer beliebigen Richtung genommenen Komponenten von Schwingungsamplituden in unpolarisiertem Lichte darstellen, im Laufe der Zeit $x\mathfrak{T}$ alle möglichen Werte annehmen zwischen 0 und einer oberen Grenze, die durch die Intensität der Lichtquelle gegeben ist. Den Mittelwert während der Zeit $x\mathfrak{T}$ setzen wir gleich $\overline{\mathfrak{A}}$. Analog wird die Differenz der Phasenkonstanten $2\pi(d-\delta)$ während aller Zeitabschnitte τ_1, die in der Beobachtungsdauer $x\mathfrak{T}$ enthalten sind, alle möglichen Werte annehmen; es durchläuft also der Kosinus, der $d-\delta$ enthält, während genügend langer Zeiten $x\mathfrak{T}$ regellos alle Werte zwischen -1 und $+1$, d. h. er ist im Mittel 0. Wir erhalten also für den zeitlichen Mittelwert des Integrals:

$$\bar{J}_1 \sim \frac{\overline{\mathfrak{A}}^2}{2\alpha}\Big\{\Big(1-e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}}\Big)+k^2\Big(e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}-e^{-2\alpha\mathfrak{T}}\Big)$$
$$+k^4\Big(e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-2\frac{\Gamma}{c}\right)}-e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\Big)$$
$$+2k^3\Big(e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{3\Gamma}{c}\right)}-e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\Big)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\Big\}.$$

Fassen wir jetzt den Zeitabschnitt τ_2 ins Auge und legen nun unsere Zeitrechnung so, daß wir jetzt für den Beginn dieses Zeitabschnittes $t=0$ setzen. Dann gilt innerhalb dieses Zeitabschnittes τ_2 für

	Amplituden:	Phasenkonstanten:
Schwingung 1 . . .	$A e^{-\alpha(t+\tau_1)}$	$2\pi d$
„ 2 . . .	$k A e^{-\alpha t}$	$2\pi d$
„ 3 . . .	$k^2 A e^{-\alpha(t+\mathfrak{T}-\tau_2)}$	$2\pi\delta$

Verfahren wir jetzt genau wie oben, berechnen für einen beliebigen Zeitpunkt t des Intervalls τ_2 gemäß I, (9) die resultierende Amplitude $\mathfrak{A}_t$, dann das Integral

$$J_2=\int_0^{\tau_2=\frac{\Gamma}{c}}\mathfrak{A}_t^2\,dt,$$

und schließlich den zeitlichen Mittelwert dieses Integrals für alle sich innerhalb der Beobachtungsdauer $x\mathfrak{T}$ wiederholenden Zeitabschnitte τ_2, so erhalten wir:

$$\bar{J}_2 \sim \frac{\overline{\mathfrak{A}}^2}{2\alpha}\Big\{\Big(e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}}-e^{-4\alpha\frac{\Gamma}{c}}\Big)+k^2\Big(1-e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}}\Big)$$
$$+k^4\Big(e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}-e^{-2\alpha\mathfrak{T}}\Big)$$
$$+2k\Big(e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}-e^{-3\alpha\frac{\Gamma}{c}}\Big)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\Big\}.$$

Im Zeitabschnitt τ_3 ergibt sich dann ganz analog für

	Amplituden:	Phasenkonstanten:
Schwingung 1 . . .	$A e^{-\alpha(t+\tau_1+\tau_2)}$	$2\pi d$
„ 2 . . .	$k A e^{-\alpha(t+\tau_2)}$	$2\pi d$
„ 3 . . .	$k^2 A e^{-\alpha t}$	$2\pi d$

Bei der weiteren Durchrechnung hat man zu beachten, daß $\tau_3 = \mathfrak{T} - \tau_1 - \tau_2 = \mathfrak{T} - \frac{2\Gamma}{c}$ ist. Wegen der Gleichheit der Phasenkonstanten fällt hier keines der cos-Glieder fort. Man erhält:

$$\bar{J}_3 \sim \frac{\bar{\mathfrak{A}}^2}{2\alpha}\Bigg\{\left(e^{-4\alpha\frac{\Gamma}{c}} - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}\right) + k^2\left(e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}} - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)$$
$$+ k^4\left(1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)}\right)$$
$$+ 2k\left(e^{-3\alpha\frac{\Gamma}{c}} - e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}$$
$$+ 2k^2\left(e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}} - e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)}\right)\cos\left(2\cdot\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right)$$
$$+ 2k^3\left(e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}} - e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{3\Gamma}{c}\right)}\right)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\Bigg\}.$$

Jetzt haben wir aber

$$\int_0^{\mathfrak{T}} \mathfrak{A}_t^2\, dt = J_1 + J_2 + J_3,$$

also ist die gesuchte Helligkeit

$$H_{d\lambda} \sim \frac{\bar{J}_1 + \bar{J}_2 + \bar{J}_3}{\mathfrak{T}}\, d\lambda.$$

Fassen wir demgemäß die oben erhaltenen Ausdrücke zusammen, so vereinfacht sich, wie leicht einzusehen, der resultierende Ausdruck erheblich und läßt sich dann folgendermaßen schreiben:

$$H_{d\lambda} \sim \bar{\mathfrak{A}}^2 d\lambda\Bigg\{\frac{1-e^{-2\alpha\mathfrak{T}}}{2\alpha\mathfrak{T}}(1+k^2+k^4)$$
$$+ e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\,\frac{1-e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}}{2\alpha\mathfrak{T}}\, 2k(1+k^2)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}$$
$$+ e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}}\,\frac{1-e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)}}{2\alpha\mathfrak{T}}\, 2k^2\cos\left(2\,\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right)\Bigg\}.$$

Hierin können wir schließlich noch

$$\bar{\mathfrak{A}}^2\,\frac{1-e^{-2\alpha\mathfrak{T}}}{2\alpha\mathfrak{T}} = i_\lambda$$

setzen und erhalten dann:

$$H_{d\lambda} \sim i_\lambda d\lambda \Big\{ 1 + k^2 + k^4 + e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} \cdot 2k(1 + k^2)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda} + e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{2\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} \cdot 2k^2\cos\left(2\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right)\Big\}. \qquad (3a)$$

Im Falle b) haben wir innerhalb eines Zeitabschnittes $\mathfrak{T}$, wie aus der Figur ersichtlich, drei verschiedene Werte der Phasenkonstanten $2\pi\delta$, $2\pi d$ und $2\pi\mathfrak{d}$ zu unterscheiden und entsprechend drei verschiedene Amplitudenwerte. Ferner ist aus der Figur ersichtlich:

$$\left.\begin{aligned} \tau_1 + \tau_2 &= \frac{\Gamma}{c} \\ \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 &= \mathfrak{T} \\ 2\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 &= \frac{2\Gamma}{c} \end{aligned}\right| \quad \left.\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{2\Gamma}{c} - \mathfrak{T}, \\ \tau_2 &= \mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}, \\ \tau_3 &= \mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}. \end{aligned}\right\}$$

Verfährt man im übrigen genau entsprechend dem Falle a), so erhält man schließlich:

$$H_{d\lambda} \sim i_\lambda d\lambda \left\{1 + k^2 + k^4 + e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} 2k(1 + k^2)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\right\}. \qquad (3b)$$

Im Falle c) schließlich ist das Ergebnis sofort an Hand der Fig. 1c zu überblicken: Man sieht, daß in den über die Zeit $x\mathfrak{T}$ genommenen Mittelwerten alle cos-Glieder in Fortfall kommen, und man erhält einfach:

$$H_{d\lambda} \sim i_\lambda d\lambda (1 + k^2 + k^4). \qquad (3c)$$

Nun lassen sich die Bedingungen (2) auch folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad \mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c} > 0 \quad \text{und} \quad \mathfrak{T} - \frac{2\Gamma}{c} \geqq 0, \\ &\text{b)} \quad \mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c} \geqq 0, \qquad\quad \mathfrak{T} - \frac{2\Gamma}{c} < 0, \\ &\text{c)} \quad \mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c} < 0, \qquad\quad \mathfrak{T} - \frac{2\Gamma}{c} < 0. \end{aligned}$$

Vergleicht man nun diese Form der Bedingungen mit dem Inhalt der Beziehungen (3a), (3b), (3c), so erkennt man sofort, daß man alle drei Fälle a), b), c) durch dieselbe Formel (3a) erfassen kann, wenn man nur

festsetzt, daß diejenigen einen cos enthaltenden Glieder gänzlich verschwinden, für welche $\mathfrak{T} - \frac{\mu \Gamma}{c}$ negativ werden sollte.

In der gleichen Art läßt sich die Behandlung des **allgemeinen Falles von beliebig vielen ν Schwingungen** erledigen. Die Rechnungen werden aber schon für $\nu = 5$ äußerst mühevoll. Doch läßt sich dann schon das allgemeine Bildungsgesetz des Ausdruckes für H mit Sicherheit erkennen. Die Endformel für beliebig viele ν Schwingungen ist verhältnismäßig einfach:

$$H_{\nu} \sim \frac{k^{2\nu} - 1}{k^2 - 1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \, d\lambda$$

$$+ 2 \sum_{\mu=1}^{\nu-1} \left\{ k^{\mu} \frac{k^{2(\nu-\mu)} - 1}{k^2 - 1} e^{-\alpha \frac{\mu \Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\mu \Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha \mathfrak{T}}} \delta \frac{1}{0} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos\left(\mu \frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right) d\lambda \right\}. \quad (4)$$

In dieser Formel sind nur folgende Vernachlässigungen enthalten: Die Größen k, α, $\mathfrak{T}$ und Γ sind innerhalb der Spektralbreite $\lambda_2 - \lambda_1$ als konstant angenommen, was ohne weiteres statthaft ist, da bei Interferenzen unter hohen Gangunterschieden nur sehr kleine Bereiche $\lambda_2 - \lambda_1$ in Frage kommen. Im übrigen braucht man sich nur alle Faktoren unter das Integralzeichen gesetzt zu denken, um die Formel in aller Strenge zu besitzen.

Die Bedeutung der einzelnen Größen in (4) ist folgende:

H: die beobachtbare Helligkeit;

ν: die Anzahl der superponierten Schwingungen;

k: das Verhältnis der nach einer beliebigen Richtung genommenen Amplitudenkomponenten je zweier ziffernmäßig aufeinanderfolgenden Schwingungen: $\frac{A_\nu}{A_{\nu-1}} = k$. Im Anschluß an die Bestimmung von k aus den Fresnelschen Formeln wird man zweckmäßig die Komponenten parallel und senkrecht zur Symmetrieebene der Apparatur der Berechnung zugrunde legen:

e: die Basis der natürlichen Logarithmen;

2α: die Dämpfungskonstante, entsprechend der elektromagnetischen Lichttheorie, so daß die zeitliche Änderung der Amplitude durch $A = A_0 e^{-\alpha t}$ gegeben ist und $t = \frac{1}{\alpha}$ die Teilwertszeit[1]) bedeutet, inner-

[1]) Wir vermeiden absichtlich hier den Ausdruck „Abklingungszeit“, um nicht eine Beziehung zu der an Kanalstrahlversuchen bestimmten „Abklingungskonstante“ zu präjudizieren, deren Zuordnung zur e-Teilwertszeit oder zur Verweilzeit gerade in Frage steht.

halb deren die Amplitude auf den e-ten Teil ihres Anfangswertes herabsinkt:

$\mathfrak{T}$: die Verweilzeit;

λ: die Lichtwellenlänge im leeren Raume:

i_λ: die Intensität der Lichtquelle für λ;

Γ: die Wegdifferenz zweier ziffernmäßig aufeinanderfolgenden Schwingungen, bezogen auf den Weg im leeren Raume: $r_\nu - r_{\nu-1} = \Gamma$;

c: die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume;

$$\delta\frac{1}{0} = 1 \quad \text{für} \quad \mathfrak{T} - \frac{\mu\Gamma}{c} > 0;$$

$$\delta\frac{1}{0} = 0 \quad \text{für} \quad \mathfrak{T} - \frac{\mu\Gamma}{c} \leqq 0.$$

Führt man in (4) statt der Dämpfungskonstante die e-Teilwertszeit $\mathfrak{t}$ ein, so erhält man:

$$\underset{\nu}{H} \sim \frac{k^{2\nu}-1}{k^2-1}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \, d\lambda$$

$$+ 2\sum_{\mu=1}^{\nu-1}\left\{k^\mu \frac{k^{2(\nu-\mu)}-1}{k^2-1} e^{-\frac{\mu\Gamma}{c\mathfrak{t}}} \frac{1-e^{-2\left(\frac{\mathfrak{T}}{\mathfrak{t}}-\frac{\mu\Gamma}{c\mathfrak{t}}\right)}}{1-e^{-2\frac{\mathfrak{T}}{\mathfrak{t}}}} \delta\frac{1}{0}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos\left(\mu\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right) d\lambda\right\}. \quad (4\text{a})$$

Diskussion der Beziehungen (4) und (4a). Diese Formeln für die Helligkeitsverteilung im Interferenzphänomen sind formal und inhaltlich identisch mit der Beziehung I, (2): Das erste Glied der rechten Seite stellt diejenige Helligkeit dar, die gelten würde, wenn die ν Schwingungen sämtlich vollständig inkohärent gegeneinander wären; das zweite Glied gibt dann die notwendige Modifikation der Helligkeitsverteilung zufolge der Kohärenz. Die einzelnen Glieder der Summe tragen je dem gegenseitigen Kohärenz- und Konsonanzcharakter der einzelnen Schwingungen Rechnung; und zwar stellt das erste Summenglied, mit dem Index $\mu = 1$, den Kohärenz- und Konsonanzeinfluß aller derjenigen Schwingungen dar, deren gegenseitige Wegdifferenz Γ beträgt, das Summenglied mit dem Index $\mu = 2$ den Einfluß derjenigen Schwingungen, deren gegenseitige Wegdifferenz 2Γ beträgt usw. Wird von einem der laufenden μ-Werte an $\mathfrak{T} - \frac{\bar{\mu}\Gamma}{c} \leqq 0$, so ist für diesen $\bar{\mu}$-Wert und alle höheren $\delta\frac{1}{0} = 0$ zu setzen; damit fallen dann die betreffenden Summenglieder aus, d. h. die Schwingungen, die eine solche gegenseitige Wegdifferenz $\geqq \bar{\mu}\Gamma$ haben, sind gegeneinander vollständig inkohärent; aber Interferenzen bestehen

zufolge der Glieder mit $\mu < \bar{\mu}$ trotzdem weiter. Vollständiges Verschwinden der Interferenzen tritt erst dann ein, wenn schon für $\mu = 1$ der Ausdruck $\mathfrak{T} - \frac{\mu \Gamma}{c} \leqq 0$ wird; daraus ergibt sich für die maximale Kohärenzlänge

$$\Gamma_0 = c\,\mathfrak{T},$$

wie schon früher I, (10) dargelegt.

Die eben gezogenen Folgerungen haben Beziehung zu einer Kritik, welche M. v. Laue[1]) an einer Arbeit von E. Gehrcke und O. Lummer[2]) geübt hat. Diese Autoren schlossen aus der Verschärfung der Interferenzstreifen, die bei Erhöhung der Anzahl der superponierten Schwingungen von acht auf neun eintrat, daß hierdurch die Interferenzfähigkeit des Lichtes für die Wegdifferenz $r_9 - r_1 = 8\,(r_2 - r_1)$ nachgewiesen sei. M. v. Laue zeigte, daß diese Schlußweise unrichtig war. Aus der Beziehung (4) oder (4a) wird das ohne weiteres evident.

Wir nehmen an, daß Kohärenz[3]) sogar nur zwischen der ersten und zweiten Schwingung bestehe, so daß sich die Summe in (4) auf das eine Glied

$$2\,k\,\frac{k^{2(\nu-1)} - 1}{k^2 - 1}\, e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\, \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} \int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\, d\lambda$$

reduziert. Bei sehr schmaler Spektralbreite $\lambda_2 - \lambda_1$ wird dann gemäß I, (3) der Kohärenzgrad für ν Schwingungen:

$$\mathrm{Koh}_\nu = \frac{2\,k\,\frac{k^{2(\nu-1)} - 1}{k^2 - 1}\, e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\left(1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}\right)}\right)}{\frac{k^{2\nu} - 1}{k^2 - 1}\left(1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}\right)}$$

und für zwei Schwingungen:

$$\mathrm{Koh}_2 = \frac{2\,k\,e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\left(1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}\right)}\right)}{(k^2 + 1)\left(1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}\right)}.$$

Also wird

$$\frac{\mathrm{Koh}_\nu}{\mathrm{Koh}_2} = \frac{(k^{2(\nu-1)} - 1)(k^2 + 1)}{k^{2\nu} - 1} = 1 + k^2\,\frac{k^{\nu-1} - 1}{k^{2\nu} - 1}. \tag{5}$$

Da nun immer $\frac{k^{\nu-1} - 1}{k^{2\nu} - 1} > 0$ ist, also auch $\mathrm{Koh}_\nu > \mathrm{Koh}_2$ ist, so gibt,

---

[1]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. (4) **13**, 177—179, 1904.

[2]) E. Gehrcke und O. Lummer, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 344—346, 1902.

[3]) Natürlich nur graduelle Kohärenz (Koh < 1), da totale Kohärenz außer für $\Gamma = 0$ niemals bestehen kann.

wenn überhaupt zwei ziffernmäßig aufeinanderfolgende Schwingungen wenigstens ein geringes Maß von Kohärenz besitzen, bei genügender Monochromasie der Strahlung der Zusatz von beliebig vielen weiteren Schwingungen immer eine Verdeutlichung der Interferenzen, selbst wenn schon die dritte Schwingung gegenüber der ersten vollständig inkohärent sein sollte: Der Kohärenzgrad eines gesetzmäßigen Komplexes ist größer als der eines Paares von Schwingungen. Die Verdeutlichung der Interferenzen allein sagt also über den Kohärenzcharakter zwischen der 1. und ν-ten Schwingung nichts aus; da aber schließlich 2,6 Millionen Wellenlängen der grünen Quecksilberlinie noch ganz wesentlich kleiner sind als die maximal mögliche Kohärenzlänge $c\mathfrak{T}$, so ist das Zutreffen der Behauptung (nicht der Beweisführung) genannter Autoren doch zum mindesten wahrscheinlich.

Setzen wir in (4) die Dämpfungskonstante $2\alpha = 0$, bzw. in (4a) die e-Teilwertszeit $\mathfrak{t} = \infty$ [1]), so hat das die Bedeutung, daß innerhalb jedes Zeitintervalls $\mathfrak{T}$ die Schwingungen ebensogut als erwungene angesehen werden können. Dann wird aus (4) und (4a):

$$H \sim \frac{k^{2\nu} - 1}{k^2 - 1} \int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \, d\lambda$$

$$+ 2 \sum_{\mu=1}^{\nu-1} \left\{ k^\mu \frac{k^{2(\nu-\mu)} - 1}{k^2 - 1} \left(1 - \frac{\mu \Gamma}{c \mathfrak{T}}\right) \delta \frac{1}{0} \int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos \mu \frac{2\pi\Gamma}{\lambda} d\lambda \right\}. \qquad (6)$$

Setzen wir darin nun weiter entweder $\mathfrak{T} = \infty$, oder ist bei beliebigem $\mathfrak{T}$ die Wegdifferenz $(\nu - 1)\Gamma$ zwischen erster und ν-ter Schwingung so klein gegen $c\mathfrak{T}$, daß man $\frac{\mu\Gamma}{c\mathfrak{T}}$ in allen Summengliedern gegenüber 1 vernachlässigen kann, so stellt die dann aus (6) sich ergebende Beziehung genau dieselbe Helligkeitsverteilung dar wie die klassische Formel (1) wodurch deren Gültigkeitsbereich nunmehr präzise abgegrenzt erscheint.

Wenden wir uns jetzt zur Betrachtung der einzelnen Faktoren in (4) bzw. (4a).

Im ersten Gliede, das also H_{ink} gemäß I, (2) darstellt, kommen im Faktor

$$\frac{k^{2\nu} - 1}{k^2 - 1} = 1 + k^2 + k^4 + \cdots k^{2(\nu-1)}$$

---

[1]) Praktisch genügt $\mathfrak{t} \gg \mathfrak{T}$.

lediglich Eigenschaften der Apparatur zum Ausdruck. Für $k = 1$ wird der Wert dieses Faktors ν.

Die Bedeutung des zweiten Faktors $\int i_\lambda \, d\lambda$ ist evident.

Im zweiten Gliede, der Summe, betrifft zunächst der erste Faktor, der die k-Werte enthält, wieder nur Eigenschaften der Apparatur.

Der zweite Faktor

$$e^{-\alpha\frac{\mu\Gamma}{c}}\frac{1-e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\mu\Gamma}{c}\right)}}{1-e^{-2\alpha\mathfrak{T}}}\,\delta\,\frac{1}{0} \quad \text{bzw.} \quad e^{-\frac{\mu\Gamma}{ct}}\frac{1-e^{-2\left(\frac{\mathfrak{T}}{t}-\frac{\mu\Gamma}{ct}\right)}}{1-e^{-2\frac{\mathfrak{T}}{t}}}\,\delta\,\frac{1}{0}$$

betrifft Eigenschaften des Lichtmechanismus. Man sieht hier ganz deutlich, daß man die Interferenzphänomene nicht durch einen Zeitwert erfassen kann, sondern man braucht, wenn man Zeitwerte zugrunde legt, sogar drei: $\mathfrak{T}$, $t = \frac{1}{\alpha}$, $\tau = \frac{\Gamma}{c}$. Wenn man aber die durch die Formel gegebene Zuordnung dieser Werte beachtet, so reduziert sich die Anzahl der erforderlichen Konstanten auf zwei: auf den Quotienten zweier Zeiten $\alpha\mathfrak{T} = \frac{\mathfrak{T}}{t}$ und auf eine Weglänge $\frac{c}{\alpha} = ct$; das Produkt dieser beiden Konstanten gibt die maximale Kohärenzlänge $c\mathfrak{T}$. Ist $\mu\Gamma \geqq c\mathfrak{T}$, so fällt das Summenglied mit dem Index μ aus. — Wenn nun $\mu\Gamma$ sehr klein gegen $c\mathfrak{T}$ ist, so ist immer auch $\mu\Gamma$ sehr klein gegen ct, mag man $t = \infty$ setzen oder die aus der elektromagnetischen Theorie folgende e-Teilwertszeit zugrunde legen; dann wird aber, wie leicht einzusehen, der ganze Faktor in praxi zu 1 und man hat wieder die klassische Formel (1) ohne jede Konstante. — Auf die Notwendigkeit nur einer Konstanten kommt man nur, wenn man $\mu\Gamma$ beliebig läßt und $\alpha = 0$, $t = \infty$ annimmt[1]). Dann ergibt sich Formel (6) mit der Konstanten $c\mathfrak{T}$.

Damit scheint mir die Frage[2]) nach der notwendigen Zahl der Konstanten zur Darstellung der Interferenzphänomene hinreichend geklärt zu sein: Man benötigt im allgemeinen Falle zwei Konstanten: $\mathfrak{T}/t$ und ct; im Falle $t \gg \mathfrak{T}$ eine Konstante: $c\mathfrak{T}$; im Falle $\mu\Gamma \ll c\mathfrak{T}$ keiner Kon-

[1]) Praktisch genügt $t \gg \mathfrak{T}$.

[2]) Vgl. hierzu die Diskussionen über „Verweilzeit“ und „Abklingungszeit“ in den eingangs im Teil I zitierten Arbeiten von G. Mie, W. Wien, E. Rupp, J. Palacios. Bei den Interferenzversuchen von E. Rupp ist übrigens meines Erachtens die Zeit $\mathfrak{T}$, wenigstens von vornherein, nicht als Verweilzeit im eigentlichen Sinne der Bohrschen Theorie aufzufassen, sondern nach der Anordnung des Experimentes als diejenige Zeit, welche die mittlere Aufeinanderfolge des Vorüberganges der im Kanalstrahl enthaltenen Atome vor dem Spalt des Interferometers mißt. Unsere Formel gilt dann für die so gedeutete Zeit unverändert.



stanten; aber keine dieser Konstanten ist eine Zeitgröße, sondern wenn man durchaus mit solchen arbeiten will, braucht man drei: $\mathfrak{T}$, $t = \frac{1}{\alpha}$ und $\tau = \frac{\Gamma}{c}$.

Der Faktor

$$\int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos \mu \frac{2\pi\Gamma}{\lambda} d\lambda$$

endlich gibt den Einfluß des Dissonanzphänomens zufolge der endlichen Spektralbreite bzw. zufolge der Struktur der Spektrallinien, wobei immer die Schwingungen gruppenweise zusammengefaßt sind, deren gegenseitige Wegdifferenz $\mu\Gamma$ beträgt.

Wir kommen jetzt auf eine am Schlusse des ersten Teiles aufgeworfene Frage zurück: Die Forderung nach der allgemeinen Gültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition von Schwingungen hatte die Notwendigkeit ergeben, die beliebige Veränderlichkeit des Polarisationszustandes im unpolarisierten Lichte einer Beschränkung zu unterwerfen; wir haben diese Beschränkung zu dem Bestehen einer von Null verschiedenen Verweilzeit in Beziehung gebracht. Für die nach einer beliebigen Richtung genommene Komponente des Schwingungsvorganges in natürlichem monochromatischen Lichte ergab sich dann das in I, Fig. 3 dargestellte Bild, das wir uns noch hinsichtlich der Dämpfung vervollständigt denken können. Kann das endgültige Aufhören der Interferenzen bei der maximalen Kohärenzlänge $c\mathfrak{T}$ aufgefaßt werden als das Dissonanzphänomen desjenigen Spektrums, welches man gemäß einer Fourierentwicklung des in I, Fig. 3 dargestellten Schwingungsvorganges erhält? Es genügt, der Diskussion dieser Frage den einfachen Fall $\nu = 2$ zugrunde zu legen. Dann wird aus (4):

$$\underset{\nu=2}{H} \sim (1+k^2)\int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda d\lambda + 2ke^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}} \frac{1-e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}}{1-e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} \delta\frac{1}{0}\int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda} d\lambda. \quad (7)$$

Wir nehmen zunächst an, die Strahlung stamme aus einem kontinuierlichen, schmal gedachten Spektralbereich der Breite $\lambda_2 - \lambda_1 = \Delta\lambda$ von annähernd gleichmäßiger Intensität i. Die Ausführung der Integration in (7) ergibt dann:

$$\underset{\nu=2,\,\Delta\lambda}{H} \sim (1+k^2)\, i\,\Delta\lambda$$

$$+ 2ke^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}} \frac{1-e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}}{1-e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} \delta\frac{1}{0} \frac{\lambda^2}{\pi\Gamma} i \cos\left(\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right) \sin\left(\pi\Gamma\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}\right). \quad (8)$$

Wir betrachten jetzt das Produkt Kohärenz $\times$ Konsonanz für die beiden superponierten Schwingungen gemäß I, (3). Um die Werte $(\varDelta H)_{\max}$ und $(\varDelta H)_{\min}$, welche sich auf die Helligkeitsverteilung im Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohrs beziehen, bilden zu können, müssen wir von den beiden trigonometrischen Funktionen in (8) diejenige ins Auge fassen, welche die kleinere Periode hat, nämlich $\cos \frac{2\pi\Gamma}{\lambda}$. Man erhält

$$(\varDelta H)_{\max} = 2\,k\,e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}}\, \delta\frac{1}{0}\, \frac{\lambda^2}{\pi\Gamma}\, i \sin\left(\pi\Gamma\frac{\varDelta\lambda}{\lambda^2}\right)$$

und

$$(\varDelta H)_{\min} = -(\varDelta H)_{\max}.$$

Es wird also

$$\underset{2}{\mathrm{Koh}}\,.\underset{\varDelta\lambda}{\mathrm{Kon}} = \frac{2\,k\,e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\left(1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}\right)}\right)\delta\frac{1}{0}\,\frac{\lambda^2}{\pi\Gamma}\left|\sin\left(\pi\Gamma\frac{\varDelta\lambda}{\lambda^2}\right)\right|}{(1 + k^2)\,(1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}})\,\varDelta\lambda}. \tag{9}$$

In dieser Formel tritt jetzt die Abhängigkeit der Deutlichkeit der Interferenzen von den maßgebenden Faktoren sehr anschaulich in Erscheinung. Sondern wir zunächst den von der endlichen Spektralbreite herrührenden Anteil ab:

$$\underset{\varDelta\lambda}{\mathrm{Kon}} \sim \frac{\lambda^2}{\pi\Gamma\varDelta\lambda}\left|\sin\left(\pi\Gamma\frac{\varDelta\lambda}{\lambda^2}\right)\right|. \tag{9a}$$

Mit wachsendem Γ wechseln periodisch Konsonanz und Dissonanz mit einer gemäß $\frac{1}{\Gamma\varDelta\lambda}$ abnehmenden Amplitude in der Konsonanz. Der vollständige Ausdruck (9) zeigt aber, daß die Amplitude der Interferenzen mit wachsendem Γ noch stärker abnimmt, als es allein dem Dissonanzphänomen der endlichen Spaltbreite entspricht, nämlich noch gemäß

$$\underset{2}{\mathrm{Koh}} \sim \frac{e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\left(1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}\right)}\right)}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}}\,\delta\frac{1}{0}. \tag{9b}$$

und lediglich nach Maßgabe des Faktors $\delta\frac{1}{0}$ können die Interferenzen schon für endliches Γ in aller Strenge verschwinden, d. h. für $\Gamma_0 = c\,\mathfrak{T}$. In praxi können sich allerdings die Interferenzen schon wesentlich früher der Beobachtungsmöglichkeit entziehen, als dieser äußersten Grenze Γ_0 entspricht: nämlich, wenn entweder in (9a) $\Gamma\varDelta\lambda$ hinreichend groß ist, oder wenn in (9b) $e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}$ hinreichend klein ist, um einen unterhalb der Unterscheidungsschwelle liegenden Wert von Koh.Kon zu liefern.

Wir sehen jetzt schon, daß das periodische Dissonanzphänomen der endlichen Spektralbreite und der aperiodische Einfluß der endlichen Kohärenzzeit (und gegebenenfalls der Dämpfung) für die Sichtbarkeit der Interferenzen zwei Faktoren von durchaus verschiedener Qualität und verschiedenem Wirkungsgrad bedeuten. Noch klarer tritt dies in Erscheinung, wenn wir in (9) für $\Delta\lambda$ den Bereich der natürlichen monochromatischen Strahlung $\varkappa \frac{\lambda^2}{c\mathfrak{T}}$ gemäß I, (15) einsetzen, wo $\varkappa$ eine gegen 1 kleine Zahl ist:

$$\underset{2}{\text{Koh}} \, . \underset{\Delta\lambda = \varkappa \frac{\lambda^2}{c\mathfrak{T}}}{\text{Kon}} = \frac{2\,k\,e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\left(1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}\right)}\right)}{(1 + k^2)(1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}})}\,\delta\,\frac{1}{0} \cdot \frac{c\mathfrak{T}}{\varkappa\pi\Gamma}\sin\left(\varkappa\frac{\pi\Gamma}{c\mathfrak{T}}\right). \quad (10)$$

Dieser Ausdruck reduziert sich aber eben wegen der Kleinheit von $\varkappa$ für alle $\Gamma \leqq c\mathfrak{T}$ praktisch auf

$$\underset{2}{\text{Koh}} \, . \underset{\Delta\lambda = \varkappa \frac{\lambda^2}{c\mathfrak{T}}}{\text{Kon}} = \frac{2\,k\,e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\left(1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}\right)}\right)}{(1 + k^2)(1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}})}\,\delta\,\frac{1}{0} = \underset{2}{\text{Koh}}.$$

Die Interferenzen der natürlichen monochromatischen Strahlung verschwinden nicht nach Maßgabe eines periodischen Dissonanzphänomens, sondern endgültig nach Maßgabe der Einwirkung von α und $\mathfrak{T}$.

Betrachten wir jetzt eine durch zwei isolierte Spektrallinien gegebene Strahlung, wobei jede Linie für sich aus natürlichem, monochromatischem Lichte gemäß I, (15) besteht. Der Einfachheit halber nehmen wir ferner an, daß beide Linien gleiche Intensität $i\Delta\lambda$ besitzen und von jeder Linie nur zwei Schwingungen superponiert werden. Wie wir eben oben gesehen haben, besitzt die einzelne monochromatische Linie kein Dissonanzphänomen im Sinne des Integrals $\int i \cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\,d\lambda$. Es reduziert sich dieses Integral für das Zusammenwirken beider Linien also folgendermaßen:

$$\int i_\lambda \cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\,d\lambda = i\,\Delta\lambda\left\{\cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda_1} + \cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda_2}\right\}$$

$$= 2\,i\,\Delta\lambda\cos\pi\Gamma\frac{\lambda_2 + \lambda_1}{\lambda_1\lambda_2}\cos\pi\Gamma\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1\lambda_2}. \quad (11)$$

Die erste cos-Funktion, welche eine Periodizität ergibt, wenn Γ sich um $\pm\frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_2 + \lambda_1}$ ändert, bedeutet die periodische Wiederholung der Interferenzen im Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohrs. Die zweite cos-Funktion,

welche eine Periodizität ergibt, wenn Γ sich um $\pm \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$ ändert, stellt wieder das Dissonanzphänomen dar. Dieses bleibt aber jetzt bei wachsendem Γ vollständig periodisch, ohne Abnahme der Amplitude, im Gegensatz zu dem vorher betrachteten Falle eines endlichen kontinuierlichen Spektralbereichs. Die Interferenzen können also nicht durch Dissonanz der Linien λ_1 und λ_2 gemäß dem Integral (11) verschwinden, und zwar unabhängig von der Größe ihres Abstands, sondern nur nach Maßgabe des Faktors (9 b).

Selbst wenn wir also das endgültige Aufhören der Interferenzen für eine natürliche monochromatische Strahlung bei der maximalen Wegdifferenz $c\mathfrak{T}$ formal deuten wollten als das Dissonanzphänomen desjenigen Spektrums, welches sich gemäß einer Fourierentwicklung aus dem in I, Fig. 3 dargestellten Schwingungsvorgang ergibt, so müßten wir uns doch vor Augen halten, daß es sich bei diesem „Dissonanzphänomen" um ein solches mit wesentlich anderen Qualitäten handelt, als sie sonst diesem Begriff zugeordnet zu werden pflegen. Wohl haben sowohl der Ausdruck (9 b) wie auch das Integral letzten Endes beide ihre Ursache in den eigentümlichen Vorgängen bei der Lichtemission; aber um den Unterschied in moderner Symbolik kurz zu kennzeichnen:

Der Faktor $e^{-\alpha\frac{\mu\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\mu\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} \delta \frac{1}{0}$ berücksichtigt, daß Bahnübergänge überhaupt stattfinden und wie oft sie stattfinden, der Faktor $\int i_\lambda \cos\mu \frac{2\pi\Gamma}{\lambda} d\lambda$ dagegen, wie sie im einzelnen stattfinden.

Natürliche Breite und Druckverbreiterung von Spektrallinien.

Von **R. Minkowski** in Hamburg.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1926.)

Nach der klassischen Dispersionstheorie hängt in hinreichend großem Abstand von der Mitte einer Absorptionslinie der Absorptionskoeffizient nicht mehr vom Dopplereffekt ab, auch wenn die durch den Dopplereffekt bedingte Halbweite groß ist gegenüber einer durch Dämpfung hervorgerufenen Verbreiterung. Mittels Messungen der Absorption in genügend großem Abstand von der Linienmitte kann also die natürliche Breite und die Druckverbreiterung bei kleinen Drucken untersucht werden. Die Durchführung von Versuchen an den D-Linien des Natriums ergab für die natürliche Halbweite den Wert $0{,}62\,\mathrm{sec}^{-1}$. Die Druckverbreiterung wird von einem Druck des reinen Na-Dampfes von 10^{-3} mm an merkbar; der Verlauf der Absorption ist dann nicht mehr der aus der Dispersionstheorie folgende. Die Größenordnung des Druckes, bei dem die Druckverbreiterung merklich wird, weist auf eine besonders starke gegenseitige Störung gleichartiger Atome hin.

Während die Verbreiterung von Spektrallinien durch den Dopplereffekt und durch Druckeffekte bei hohen Drucken schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist, ist es bisher noch nicht gelungen, die natürliche Breite einer Spektrallinie zu messen. Der Grund dafür ist bekanntlich, daß auch bei den tiefsten bisher zugänglichen Temperaturen die durch den Dopplereffekt bedingte Halbweite bei unendlich dünner Schicht wesentlich größer ist als die natürliche Breite. Aus dem gleichen Grunde entzieht sich die Druckverbreiterung bei kleinen Drucken der Untersuchung. Unsere Kenntnis über die Größe der natürlichen Breite beruht auf dem Zusammenhang zwischen ihr und der Abklingungszeit des Leuchtens sich selbst überlassener Atome, über die wir durch Messungen von W. Wien[1]) unterrichtet sind. Aus diesen Messungen ergeben sich für die Abklingungszeit im allgemeinen Werte von der Größenordnung 10^{-8} sec, d. h. von der Größenordnung der Abklingungszeit eines klassischen Oszillators. Die natürliche Halbweite der Linie in unendlich dünner Schicht ist im Frequenzmaß gleich der reziproken Abklingungszeit, also von der Größenordnung 10^{-4} Å. Selbst nach Beseitigung des Dopplereffektes wäre infolgedessen eine direkte Messung kaum möglich, da das Auflösungsvermögen des dazu erforderlichen Spektralapparates etwa 10^{10} betragen müßte. Es bietet sich jedoch eine Möglichkeit, quantitative Messungen der natürlichen Breite und der Druckverbreiterung bei kleinen Drucken durchzuführen durch Ausnutzung

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **73**, 483, 1924.

der Tatsache, daß die Intensitätsverteilung in einer Linie mit Dopplerverbreiterung verschieden ist von der, welche eine Linie mit natürlicher Breite oder mit Druckverbreiterung aufweist. Die einzige Annahme, die bei der Auswertung der Messungen erforderlich ist, ist, daß der Verlauf des Absorptionskoeffizienten in einem etwa 1 Å umfassenden Bereich von der Halbweite nach außen mit Hilfe der klassischen Dispersionstheorie beschrieben werden kann. Prinzipiell lassen sich die Messungen sowohl an Emissions- wie an Absorptionslinien durchführen; da sich jedoch die erforderlichen experimentellen Bedingungen an Emissionslinien kaum in einwandfreier Weise verwirklichen lassen dürften, beschränken wir uns von vornherein auf Absorptionslinien. Der Abfall des Absorptionskoeffizienten erfolgt, wenn der Dopplereffekt allein wirksam ist, exponentiell mit dem Quadrat der Frequenzdifferenz von der Linienmitte nach außen, dagegen bei natürlicher Breite oder bei Verbreiterung durch Stoßdämpfung reziprok dem Quadrat der Frequenzdifferenz. Infolgedessen hängt auch bei gleichzeitiger Wirkung beider Effekte der Absorptionskoeffizient in hinreichendem Abstand von der Linienmitte nicht mehr merklich von der Größe des Dopplereffektes ab. Wegen des kleinen Wertes, den der Absorptionskoeffizient im erforderlichen Abstand annimmt, ist es notwendig, die Länge der absorbierenden Schicht groß zu nehmen, um meßbare Absorption zu erhalten.

Bei der Durchführung der Versuche, die zunächst an den D-Linien des Natriums in Angriff genommen wurden, hat sich gezeigt, daß der von der Dispersionstheorie geforderte Intensitätsverlauf nicht mehr besteht, sobald die Druckverbreiterung merklich wird. Eine quantitative Auswertung der Versuche ist deshalb vorläufig nur in dem Falle möglich, in dem neben der nach der klassischen Theorie durch die Strahlungsdämpfung erzeugten natürlichen Breite nur der Dopplereffekt eine Rolle spielt. In diesem Falle wird, wie Voigt[1]) gezeigt hat, der Absorptionskoeffizient

$$n\varkappa = \frac{2\sqrt{\pi}\,\varepsilon^2 N.f}{m\,\omega_0\,b.n}\int\limits_0^\infty y\,e^{-y^2}\,\mathrm{arctg}\left(\frac{b\,\nu'\,y}{\mu^2 + \frac{\nu'^2}{4} - b^2 y^2}\right)dy. \qquad (1)$$

Dabei bedeutet N die Anzahl der Atome im Kubikzentimeter, f die Stärke der Ersatzoszillatoren[2]), ε und m Ladung und Masse des Elektrons.

[1]) W. Voigt, Münch. Ber. 1912, S. 603.
[2]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 4, 451, 1921; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwiss. 11, 584, 1923.

$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ die Frequenz der Linienmitte, $\mu = \omega - \omega_0$ die Frequenzdifferenz von der Linienmitte, n Brechungsindex für die Frequenz ω, $b = \omega_0 \frac{w}{c}$, w die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, ν' die Halbweite in unendlich dünner Schicht, d. h. der ganze Abstand der Stellen, an denen der Absorptionskoeffizient bei fehlendem Dopplereffekt auf die Hälfte seines Maximalwertes gesunken ist. Die Halbweite ist gleich der reziproken Abklingungszeit des Ersatzoszillators, also für einen klassischen Oszillator $= \frac{8\pi^2 \varepsilon^2 \nu_0^2}{3 m c^3}$. Wir nehmen an, daß in dem in Betracht kommenden Bereich von μ der Brechungsindex näherungsweise gleich 1 gesetzt werden kann, und beschränken uns auf einen Bereich von μ, in dem $\frac{\nu'^2}{4}$ gegen μ^2 vernachlässigt werden kann. Die Berechtigung dieser Vernachlässigungen wird später diskutiert (siehe S. 852). Das Integral in Formel (1) wird dann

$$\int_0^\infty y\, e^{-y^2} \operatorname{arctg}\left(\frac{b\nu' y}{\mu^2 - b^2 y^2}\right) d\,y.$$

Ist μ groß gegen b, so kann nach fallenden Potenzen von μ^2 entwickelt werden. Bricht man nach dem zweiten Gliede ab, so wird das Integral

$$\int_0^\infty y\, e^{-y^2}\left(\frac{\nu' b y}{\mu^2} + \frac{\nu' b^3 y^3}{\mu^4}\right).$$

Nach Ausführung der Integration wird

$$n\varkappa = \frac{\varrho\,\nu'}{8\omega_0\mu^2}\left(1 + \frac{3 b^2}{2\mu^2}\right), \tag{2}$$

wobei $\varrho = \frac{4\pi\varepsilon^2}{m} N f$ gesetzt ist. Der Absorptionskoeffizient erhält also in dem Gebiet $\mu > 12\,b$ mit einem Fehler von maximal 1 Proz. denselben Verlauf und Wert wie bei Abwesenheit des Dopplereffektes

$$n\varkappa = \frac{\varrho\,\nu'}{8\omega_0\mu^2}. \tag{3}$$

Das Verhältnis der durchgelassenen Intensität J zur einfallenden J_0 wird

$$i = \frac{J}{J_0} = e^{-\frac{4\pi n \varkappa l}{\lambda}},$$

wobei l die Länge der absorbierenden Schicht bedeutet. Aus dem beobachteten Werte von i folgt also der Wert von $\varrho \nu'$:

$$\varrho \nu' = -\ln i \cdot \frac{2 \lambda \omega_0 \mu^2}{\pi l},$$

oder, da λ mit genügender Genauigkeit durch λ_0 ersetzt werden kann,

$$\varrho \nu' = -\frac{4 c \mu^2}{l} \cdot \ln i. \tag{4}$$

Die Messung des in hinreichend großem Abstand μ von der Linienmitte durchgelassenen Intensitätsbruchteils i führt also zur Bestimmung von $\varrho \nu'$. Bei kleinen Dampfdichten, d. h. kleinen Werten von ϱ, wird $\varrho \nu'$ und infolgedessen bei vorgegebener Schichtlänge der zu einem noch sicher meßbar von 1 verschiedenen Wert von i gehörende Abstand μ so klein, daß die Absorptionslinie nicht mehr aufgelöst werden kann und infolgedessen die Bestimmung des Verlaufs von i nicht mehr möglich ist. In diesem Falle kann jedoch die Gesamtabsorption in einem kontinuierlichen Spektrum bestimmt werden. Zu ihrer Berechnung muß strenggenommen mit der vollen Formel (1) für den Absorptionskoeffizienten gerechnet werden. Es ist jedoch in der Nähe der Linienmitte, wo die Abweichungen von der Formel (3) merklich werden, die durchgelassene Intensität in fast allen hier vorkommenden Fällen schon praktisch gleich Null, so daß der Fehler vernachlässigt werden kann, der durch Benutzung von Formel (3) entsteht. Solange dies der Fall ist, kann also auch für die Berechnung der Gesamtabsorption Formel (3) benutzt werden. Die Gesamtabsorption wird dann[1]) unter den schon S. 841 gemachten Voraussetzungen

$$A = \sqrt{\frac{\pi \nu' \varrho l}{c}}. \tag{5}$$

Die Messung der Gesamtabsorption führt also ebenfalls zur Bestimmung von $\varrho \nu'$. Bei den kleinsten hier benutzten Dichten wird der Fehler gerade merklich, der durch Benutzung der Formel (5) entsteht. Zur Auswertung dieser Messungen wurde der Wert von A durch graphische Integration bei Benutzung der Formel (2) für einige Werte von $\varrho \nu'$ berechnet und aus der so erhaltenen Kurve der zu dem gemessenen Werte von A gehörige Wert von $\varrho \nu'$ bestimmt; der Unterschied des so gewonnenen Wertes gegenüber dem aus Formel (5) berechneten beträgt im ungünstigsten Fall etwa 10 Proz.

[1]) R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. der Phys. **42**, 181, 1913.

Um aus den Absorptionsmessungen, die in den hier in Frage kommenden Fällen nur $\varrho \nu'$ zu bestimmen gestatten, ν' zu berechnen, ist noch die Kenntnis von ϱ notwendig. Für die D-Linien des Natriums, an denen die bis jetzt vorliegenden Messungen ausgeführt wurden, ist ϱ aus früheren Messungen in der Abhängigkeit von der Temperatur des gesättigten Dampfes bekannt[1]). Es erschien jedoch wünschenswert, den Wert von ϱ direkt zu bestimmen. Dazu wurde, wie schon früher, die magnetische Drehung der Polarisationsebene in der Umgebung der Linie benutzt. Bedeutet χ die im Abstand δ_1 Å von D_1 und δ_2 Å von D_2 gemessene Drehung in Grad von H die Feldstärke in Gauß, so wird[1])

$$\left.\begin{aligned} \varrho_{D_1} &= \frac{5{,}240 \cdot 10^{25}}{H \cdot l}\,\chi \cdot \frac{\dfrac{1}{\delta_2^2} - \dfrac{1}{(\delta_1 + 6)^2}}{\dfrac{1}{\delta_1^2\,\delta_2^2} - \dfrac{1}{(\delta_1 + 6)^2\,(\delta_2 + 6)^2}} \\ \varrho_{D_2} &= \frac{5{,}987 \cdot 10^{25}}{H \cdot l}\,\chi\,\frac{\dfrac{1}{\delta_1^2} - \dfrac{1}{(\delta_2 + 6)^2}}{\dfrac{1}{\delta_1^2\,\delta_2^2} - \dfrac{1}{(\delta_1 + 6)^2\,(\delta_2 + 6)^2}} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Bei der Durchführung von Messungen an Absorptionslinien ist die Beachtung einiger Fehlerquellen wesentlich, die zwar bekannt, aber doch nicht immer hinreichend berücksichtigt worden sind. Zunächst ist, sobald es sich um Messung des Intensitätsverlaufs handelt, ausreichendes Auflösungsvermögen des Spektrographen und Fehlen von Streulicht notwendig. Das einzige zuverlässige Kriterium für genügend hohe Auflösung dürfte das von P. P. Koch[2]) benutzte sein. Da indessen gerade bei Absorptionsmessungen in den seltensten Fällen so hohe Werte des Auflösungsvermögens verwendbar sein dürften, daß eine Unveränderlichkeit des Intensitätsverlaufs mit variierter Auflösung festzustellen ist, erscheint es zweckmäßig, soweit möglich, die Messung der Gesamtabsorption heranzuziehen, die vom Auflösungsvermögen nicht beeinflußt wird (vgl. S. 850). Die Anbringung der Spaltkorrektion nach Rayleigh[3]) wird nur dann eine Verbesserung bedeuten, wenn wirklich die Breite des Spaltes die Auflösung herabsetzt. Sobald dagegen bei hinreichend schmalem Spalt das volle Auflösungsvermögen des Spektralapparates erreicht ist, kommt es nur auf die Form des vom Spalt entworfenen Beugungsbildes an. Ein

[1]) R. Minkowski, ebenda **66**, 206, 1921.
[2]) P. P. Koch, Ann. der Phys. **42**, 1, 1913.
[3]) Rayleigh, Scient. Papers. **1**, 135.

einfaches Verfahren, um in diesem Falle aus der beobachteten Intensitätsverteilung die wahre herzuleiten, ist nicht bekannt; die Korrektur muß in diesem Falle mit dem von Debye angegebenen Verfahren[1]) durchgeführt werden. Das Fehlen von Streulicht wird am sichersten bewiesen, wenn in der Mitte einer Absorptionslinie die Intensität auf Null herabgeht. Eine weitere Fehlerquelle, die deshalb besonders gefährlich ist, weil ihre Wirkung im allgemeinen nicht mit Sicherheit zu beurteilen ist, ist der Einfluß der anomalen Dispersion. Er ist mit Sicherheit zu vermeiden, wenn homogene Schichten des absorbierenden Mediums in Absorptionsgefäßen mit ebenen und parallelen Endflächen benutzt werden, und spielt keine Rolle, wenn der Brechungsexponent des Mediums nicht merklich von 1 verschieden ist.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Die gerade Wolframspirale W einer zur Erzielung ausreichender Helligkeit stark überlasteten Glühlampe

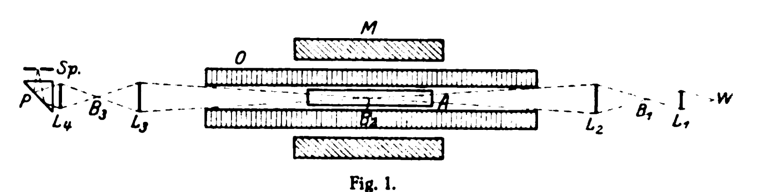


Fig. 1.

wird durch die Linse L_1 in doppelter Brennweite nach B_1 abgebildet; bei den Aufnahmen zur Messung der Drehung werden an Stelle der Linse L_1 zwei Linsen mit annähernd der halben Brennweite gesetzt, zwischen denen sich im parallelen Strahlengang ein Nicolsches Prisma befindet. Das Telesystem L_2 erzeugt ein Bild B_2 in der Mitte des Absorptionsrohres A, das Telesystem L_3 ein weiteres Bild B_3, schließlich die Linse L_4 über das total reflektierende Prisma P ein Bild auf dem Spalt des Spektralapparates; zur Drehungsmessung wird L_4 ebenso wie L_1 durch zwei Linsen mit zwischengeschaltetem Nicol ersetzt. Das Absorptionsrohr befindet sich in einem elektrischen Widerstandsofen O, der in der Achse einer großen Spule M liegt, die zur Erzeugung des Magnetfeldes bei den Drehungsmessungen dient.

Das benutzte Rowlandsche Gitter von 6,5 m Krümmungsradius wurde in der sehr hellen rechten zweiten Ordnung benutzt, die keine Geister mit merklicher Intensität aufweist. Nach Abblendung einiger schlechter Randpartien beträgt das theoretische Auflösungsvermögen etwa 120 000. Dieses Auflösungsvermögen wird auch praktisch erreicht.

[1]) s. P. P. Koch, l. c., S. 24.

wie durch Aufnahmen des Zeemaneffektes an einigen Neonlinien festgestellt wurde. Das Gitter wurde aus räumlichen Gründen in einer Autokollimationsaufstellung benutzt; Gitter, Spalt und Plattenträger sowie ein aus Holzkästen zusammengesetzter Lichtschutz sind auf Konsolen an der einen Wand des Zimmers aufgestellt. Diese Aufstellung hat sich durchaus bewährt; bei den benutzten Belichtungszeiten bis zu etwa einer Stunde war ein Einfluß der recht beträchtlichen Temperatursteigerung im Zimmer nicht merklich.

Als Absorptionsgefäße wurden Rohre aus Jenaer Glas 59^{III} von 1 m Länge und 3 cm Durchmesser benutzt, auf deren Enden ebene Abschlußplatten aus Glas 802 aufgeschmolzen waren; die Abschlußplatten erwiesen sich merklich widerstandsfähiger als die Rohre gegenüber Natriumdampf. Das Natrium wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen im Vakuum von Gasen und Kohlenwasserstoffen befreit und durch Destillation bei niedriger Temperatur in das außerhalb des Ofens befindliche Absorptionsrohr hineindestilliert. Das Rohr wurde dann durch einen Hahn abgeschlossen, abgeschnitten, in den Ofen eingeführt und wieder mit der Diffusionspumpe verbunden. Um das Herausdestillieren des Natriums zu verhindern, konnte das Absorptionsrohr durch einen die Verbindung zur Pumpe und zum Mc Leod innerhalb des Ofens absperrenden, von außen her zu bewegenden ungefetteten Schliff abgeschlossen oder zur Druckmessung und Evakuierung mit der Pumpleitung verbunden werden. Auf diese Weise war es einerseits möglich, den Druck der Restgase stets zu kontrollieren und stets unterhalb 10^{-5} mm zu halten: Quecksilberdampf wurde durch Ausfrieren mit flüssiger Luft ferngehalten. Anderseits konnte so während der Aufnahme das Rohr abgeschlossen sein, so daß durch Herausdestillieren des Natriums der Druck nicht herabgesetzt werden konnte und der volle Sättigungsdruck vorhanden war. Mit der Aufnahme wurde erst begonnen, wenn die Gasabgabe so gering war, daß während der Expositionszeit keine Drucksteigerung über 10^{-5} mm eintrat; im allgemeinen war das nach der mehrere Stunden dauernden Anheizperiode des Ofens bereits der Fall. Der Ofen bestand aus einem Aluminiumrohr von 2,20 m Länge, 5 cm innerem Durchmesser und 5 mm Wandstärke, das zunächst mit einer dünnen Lage Asbest und dann mit einem Widerstandsband bewickelt war. An den Enden waren gesonderte Heizwicklungen zur Erzielung gleichmäßiger Temperatur angebracht. Das Ganze befand sich in einer Kieselgurpackung in einem Messingrohr von 10 cm Durchmesser. Auf dem benutzten mittleren Stück von 1 m Länge war die

Temperatur auf 0,1° konstant; die höchste Temperatur herrschte an den Enden des Absorptionsrohres. Die Temperatur wurde mit einem an den Siedepunkten von Wasser, Naphthalin (218,0° C), Benzophenon (305,9° C) und Schwefel (444,5° C) geeichten Silberkonstantanthermoelement gemessen.

Die Spule zur Erzeugung des Magnetfeldes besteht aus vier ineinandergeschobenen Messingrohren, die mit Kupferband von $3 \times 1\,\mathrm{mm}^2$ Querschnitt bewickelt sind; nach dem Wickeln wurde die Umspinnung des Kupferbandes mit Isolierlack getränkt. Die innersten Rohre tragen je zwei Wicklungslagen, das äußerste deren vier, so daß im ganzen zehn Lagen vorhanden sind. Die Länge der Rohre beträgt 110 cm, ihre Außendurchmesser 14,2, 15,7, 17,2, 19,4 cm, die Länge der Wicklung 108 cm. Die Dimensionen der Messingrohre sind so gewählt, daß zwischen der Wicklung und dem nach außen folgenden Messingrohr ein Zwischenraum bleibt, durch den zur Kühlung Luft hindurchgeblasen oder auch Öl hindurchgepumpt werden kann; auf den Enden der Rohre aufgelötete Messingringe schließen den Zwischenraum ab und sorgen dafür, daß die verschiedenen Rohre koaxial liegen und die Wicklung nicht abrutschen kann. Die Feldstärke in der Spule wurde durch Berechnung aus ihren Dimensionen und durch Messung der Drehung der Polarisationsebene in Wasser bestimmt. Die Länge der Wasserschicht betrug 98,0 cm. Für eine Stromstärke von 10 Amp. ergab sich aus der Rechnung das Produkt $H \cdot l = 35770 \pm 100$ Gauß . cm, aus der Drehungsmessung bei Zugrundelegung des Wertes 0,0131 für die Verdetsche Konstante von Wasser für Natriumlicht $H \cdot l = 35750 \pm 200$ Gauß . cm. Im Dauerbetrieb ohne Kühlung kann die Spule mit einer Stromstärke bis 8 Amp., mit Luftkühlung bis 11 Amp. belastet werden.

Die Auswertung der Aufnahmen, zu denen Ilford-Special-Rapid-Panchromatic-Platten benutzt wurden, erfolgte nach der Methode der photographischen Photometrie mit Hilfe des Koch-Goosschen Registrierphotometers [1]). Die zur Übertragung der Registrierkurven in Intensitätskurven erforderlichen Schwärzungsmarken wurden durch vier unmittelbar vor der Platte zu beiden Seiten der D-Linien angebrachte Rauchglasplättchen hergestellt, deren Durchlässigkeit mit einem König-Martensschen Spektralphotometer bestimmt wurde. Die Rauchglasplättchen sind aus einer dicken Rauchglasplatte durch Abschleifen auf verschiedene Dicke hergestellt, so daß die an verschieden dicken Platten gemessenen

[1]) F. Goos, ZS. f. Instr. **41**, 313, 1921.

Durchlässigkeiten mit Hilfe der Beziehung $i = e^{-\alpha d}$ gegenseitig kontrolliert und ausgeglichen werden konnten; die Dicken wurden dazu mit einem Präzisionsschraubenmikrometer auf etwa 0,1 Proz. genau bestimmt. Die Durchlässigkeit der vier verwendeten Plättchen betrug 21,9, 43,0, 63,7, 79,6 Proz.; diese Werte sind auf etwa 0,5 Proz. ihres Betrages richtig. Die Photometrierung der Absorptionsaufnahmen erfolgte mit der 46,6 fachen Übersetzung des Photometers. Die erhaltenen Registrierkurven wurden zunächst auf Koordinatenpapier durchgezeichnet; dabei wurden die von dem Plattenkorn herrührenden Unregelmäßigkeiten ausgeglichen. Mit Hilfe der subjektiv gemessenen Ausschläge für die Intensitätsmarken wurden diese Kurven dann in Intensitätskurven umgezeichnet. Um die Unsicherheiten bei der Übertragung herabzusetzen und die dabei entstehenden Fehler festzustellen, wurden für die endgültigen Messungen zwei vollkommen voneinander unabhängige Auswertungen jeder Registrierkurve vorgenommen.

Da die Anwendung der prinzipiell besseren Methode der Savartschen Platte wegen der Benutzung einer astigmatischen Spektralanordnung nicht möglich war, erfolgte die Messung der Drehung der Polarisationsebene nach der Methode der gekreuzten Nicols[1]). Dabei treten, wenn der Polarisator um den Winkel $\frac{\pi}{2} - \alpha$ gegen den Analysator gedreht ist, im Spektrum abwechselnd dunkle bzw. helle Streifen an den Stellen auf, an denen die Polarisationsebene um den Winkel $\alpha + n\pi$ bzw. $\alpha + (n + \frac{1}{2})\pi$, $n = 0, 1, 2 \ldots$, gedreht ist. Die Aufnahmen wurden mit der 7,78 fachen Übersetzung des Photometers registriert und die Abstände der Maxima und Minima in der Registrierkurve von der Mitte der Absorptionslinie mit Hilfe eines kleinen Zeissschen Meßmikroskops ausgemessen. Da der Anstieg der Intensität zu beiden Seiten eines Minimums verschieden steil ist, wird bei ungenügender Auflösung ein falscher und zwar zu großer Abstand gemessen, so daß ein zu großer Wert von ϱ erhalten wird. Dieser Fehler wird, wie eine Abschätzung zeigte, nur bei den beiden kleinsten Dampfdichten merklich.

Durch eine Reihe von Versuchen wurde zunächst der allgemeine Verlauf der Erscheinungen festgestellt. Es war zu erwarten, daß bei sehr kleinen Drucken das Auflösungsvermögen nicht mehr hinreichend zur Feststellung des wahren Intensitätsverlaufs war. In diesem Falle muß die beobachtete Intensitätsverteilung von der wahren in dem Sinne

[1]) H. Senftleben, Ann. d. Phys. 47, 960, 1915.

abweichen, daß bei kleinen durchgelassenen Intensitäten die gemessene Intensität zu groß, bei großen zu klein wird: insbesondere wird in der Linienmitte nicht mehr die Intensität Null auftreten. Bei größeren Drucken muß dagegen die beobachtete Intensitätsverteilung immer besser mit der wahren übereinstimmen, und es muß insbesondere, wenn die Linienform die aus der Dispersionstheorie folgende ist, nach Formel (4) $\mu^2 . \ln i$ eine Konstante sein. Bei immer größeren Drucken war damit zu rechnen, daß die Linienform nicht mehr mit der aus der Dispersionstheorie abgeleiteten übereinstimmt, sobald die Druckverbreiterung neben der natürlichen Breite merklich wird. Die Beobachtungen entsprachen diesen Erwartungen durchaus. Fig. 2 zeigt den Intensitätsverlauf bei verschiedenen Drucken. Die ausgezogene Linie gibt den beobachteten Verlauf, während die gestrichelte den aus dem gemessenen Wert von ϱ und den Wert der natürlichen Breite für einen klassischen Oszillator

$$\nu' = \frac{8 \pi^2 \varepsilon^2}{3 m c \lambda^2} = 0{,}64 . 18^8 \text{ sec}^{-1}$$

berechnete Intensitätsverteilung darstellt. Kurve a ist nicht aufgelöst, in Kurve b stimmen beobachteter und berechneter Verlauf befriedigend überein, während bei Kurve d die beobachtete Linie breiter ist als die berechnete. In diesem Falle ergibt sich kein auch nur angenähert konstanter Wert für $\frac{4 \mu^2 \ln i}{l}$, während dies etwa für die Kurve 2 b der Fall ist, wie Tabelle 1 zeigt. Das gleiche wie für 2 b gilt für die einer späteren Versuchsreihe

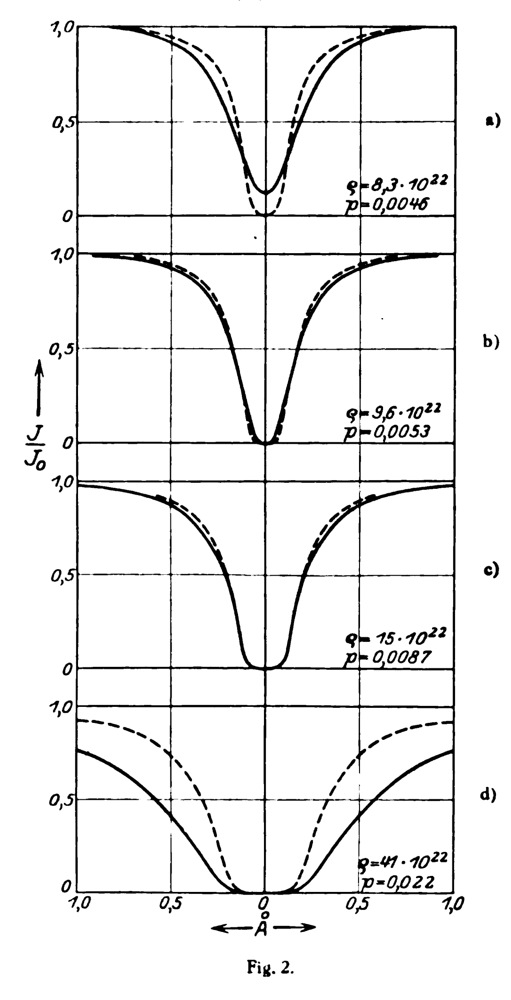


Fig. 2.

entnommene Kurve $2c$. Die Abweichungen bei $2b$ übersteigen in dem Gebiet, wo i etwa zwischen 0,7 und 0,9 liegt, vielleicht gerade die Meßgenauigkeit. Sie können noch auf das endliche Auflösungsvermögen zurückgeführt werden; die entsprechenden Abweichungen bei kleinen Intensitäten sind vorhanden, aber nicht sicher meßbar, weil bei diesen Aufnahmen die Belichtungszeit verhältnismäßig kurz und dem-

Tabelle 1. $-\frac{4c\mu^2}{l}\cdot\ln i\cdot 10^{-30}$.

$\frac{J}{J_0}$ \ ϱ	$9{,}6 \cdot 10^{22}$ (Fig. $2b$)	$40{,}5 \cdot 10^{22}$ (Fig. $2d$)
0,1	—	66
0,2	5,8	68
0,3	6,1	68
0,4	5,5	73
0,5	5,8	78
0,6	6,2	83
0,7	6,6	92
0,8	6,8	115
0,9	6,6	—

entsprechend die Photometereinstellung so gewählt waren, daß die Meßgenauigkeit in dem oberen Teil der Kurve am größten wurde. Bei $2c$ ist wohl eben merklich schon Druckverbreiterung vorhanden. Die Intensität in der Linienmitte geht in allen Fällen, in denen die Linie genügend aufgelöst ist, innerhalb der Meßgenauigkeit auf Null herab, so daß ein Fehler durch Streulicht nicht merklich sein kann. Eine Unsymmetrie der Linien war in keinem Falle festzustellen.

Jedenfalls kann der Beweis als erbracht angesehen werden, daß bei hinreichend kleinen Drucken der Verlauf der Absorption der aus der Dispersionstheorie folgende ist und die Halbweite der D-Linien dann mit der für einen klassischen Oszillator aus der Strahlungsdämpfung folgenden nahe übereinstimmt. Bei Drucken von über etwa 10^{-2} mm wird eine Druckverbreiterung merklich; die Absorption nimmt dann langsamer nach außen hin ab, als aus der Dispersionstheorie folgt.

Das Auftreten eines Druckeffekts bei einem Druck von etwa 10^{-2} mm hat zur Folge, daß der Druckbereich, in dem es möglich ist, $\varrho\,\nu'$ aus der Intensitätsverteilung zu bestimmen, nur sehr klein ist; gleichzeitig wird, da auch bei den dafür in Betracht kommenden Fällen das endliche Auflösungsvermögen eben merklich wird, die Bestimmung mit einem Fehler behaftet. Von der Anbringung einer Korrektur für

das endliche Auflösungsvermögen wurde aus den oben angeführten Gründen abgesehen, da die Messung der Gesamtabsorption zur Ausschaltung des Fehlers geeigneter schien, und zu erwarten war, daß sie auch in den Fällen zu brauchbaren Resultaten führen würde, bei denen infolge mangelnder Auflösung die beobachtete Linienform von der wahren erheblich abweicht und infolgedessen die Korrektionen überhaupt nicht mehr durchführbar sind. Um nachzuprüfen, ob die Gesamtabsorption sich wirklich unabhängig von der Auflösung ergibt, wurden unter im übrigen gleichen Bedingungen drei Aufnahmen mit variierter Spaltbreite gemacht. Aus den erhaltenen Intensitätskurven (siehe Fig. 3) wurden

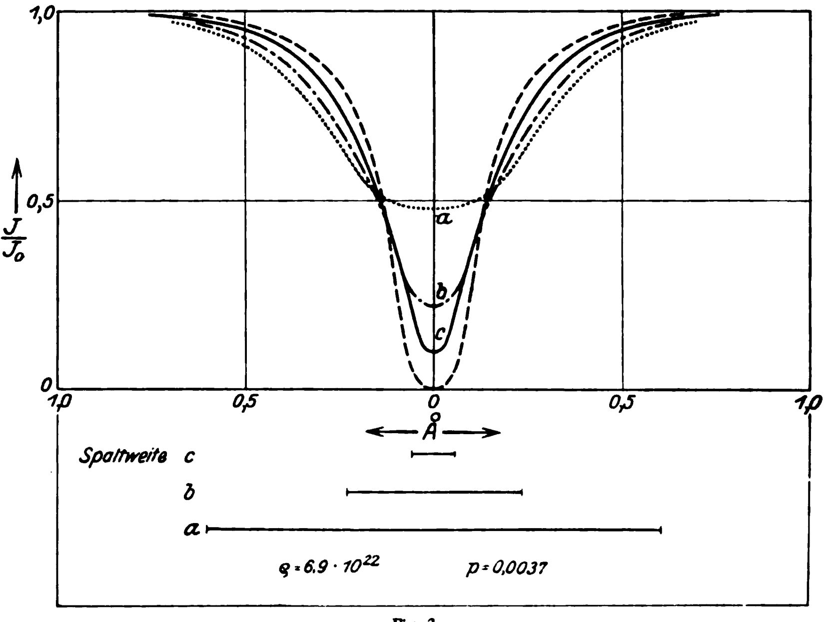


Fig. 3.

mit einem Polarplanimeter die oberhalb der Kurven gelegenen Flächen ausgemessen. Es ergab sich in willkürlichen Einheiten aus Kurve *a* 37,2; *b* 35,9; *c* 37,5. Diese Werte stimmen innerhalb der zu erwartenden Grenzen überein, so daß die Messung der Gesamtabsorption auch praktisch zur Ausschaltung des Einflusses der ungenügenden Auflösung geeignet erscheint.

Um zu einer möglichst genauen quantitativen Bestimmung der natürlichen Breite zu gelangen, wurde nun eine Reihe von Aufnahmen gemacht, bei denen der Wert von $\varrho\,\nu'$ aus der Gesamtabsorption be-

stimmt wurde. Die erhaltenen Werte von $\varrho \nu'$, ϱ_{D_1}, ϱ_{D_2}, $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$ sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, in der außerdem die absolute Temperatur und der Dampfdruck in Millimeter eingetragen ist, der sich nach

Tabelle 2.

T	p	$\varrho \nu' . 10^{-30}$		$\varrho . 10^{-22}$		$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$	$\overline{\varrho_1} . 10^{-22}$	$\varrho_1' . 10^{-22}$	$\nu' . 10^{-8}$	
		D_1	D_2	D_1	D_2				D_1	D_2
498,7	0,00067	7,71	14,6	1,43	2,54	1,78	1,18	1,33	0,58	0,55
517,6	0,0014	14,2	29,4	2,61	5,42	2,07	2,81	2,68	0,53	0,55
529,9	0,0024	28,7	52,8	4,57	9,30	2,03	4,77	4,63	0,62	0,57
539,0	0,0037	43,2	83,8	7,02	13,5	1,93	6,95	6,86	0,63	0,61
540,0	0,0040	47,4	97,6	7,20	15,0	2,08	7,24	7,40	0,64	0,66
548,6	0,0060	68,3	136,6	10,9	22,1	2,02	10,9	11,0	0,62	0,62
560,5	0,0087	97,7	195	16,1	31,3	1,88	16,1	15,5	0,63	0,63
573,0	0,014	193	371	25,6	50,7	1,98	25,5	25,4	0,76	0,73

der aus früheren Messungen von ϱ und Dampfdruckmessungen abgeleiteten Formel [1])

$$\log p\, T^{1,178} = -\frac{25\,950}{4,571\, T} + 11,306$$

ergibt. Weiter sind die Werte $\overline{\varrho_1} \left(= \frac{\overline{\varrho_2}}{2}\right)$ eingetragen, die aus den früheren Messungen hervorgehen. Die Übereinstimmung der neuen Messungen mit den älteren ist durchaus befriedigend, bis auf die Werte bei den beiden tiefsten Temperaturen, bei denen sich der Fehler der ungenügenden Auflösung bemerkbar macht (siehe S. 847). Das Verhältnis $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$ ist innerhalb der Meßgenauigkeit wieder gleich 2. Es ergibt sich also eine volle Bestätigung der früheren Messungen. Zur Berechnung von ν' wurden die gemessenen Werte von ϱ_1 und ϱ_2 unter Annahme des Wertes 2 für $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$ ausgeglichen; die so erhaltenen Werte sind als $\varrho_1' \left(= \frac{\varrho_2'}{2}\right)$ eingetragen. Mit diesen Werten wurden die in der Tabelle aufgeführten Werte von ν' berechnet. Es ergibt sich, daß für beide D-Linien der Wert von ν' gleich ist. Dieser Wert ist von einem Druck von 0,0087 mm ab nach unten vom Druck unabhängig, so daß der aus diesen Messungen erhaltene Wert von ν' als der Wert der natürlichen Halbweite angenommen werden darf. Der Wert bei 573° ist von der Mittelbildung auszuschließen, da hier schon die Druckverbreiterung

[1]) R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. 6, 153, 1921.

merklich ist. Als Mittel aus den sämtlichen verbleibenden Werten ergibt sich

$$\nu'_{D_1} = 0{,}61 \, . \, 10^8 \, \mathrm{sec}^{-1}, \quad \nu'_{D_2} = 0{,}62 \, . \, 10^8 \, \mathrm{sec}^{-1}.$$

Schaltet man die Werte bei 518° und 499° aus, die sich infolge der fehlerhaften ϱ-Werte zu klein ergeben, so wird

$$\nu'_{D_1} = 0{,}63 \, . \, 10^8 \, \mathrm{sec}^{-1}, \quad \nu'_{D_2} = 0{,}62 \, . \, 10^8 \, \mathrm{sec}^{-1}.$$

Da in dem Bereich, in dem die durchgelassene Intensität von Null verschieden ist, μ stets größer als $2{,}7 \, . \, 10^{10}$ ist, ferner b stets größer als $6{,}3 \, . \, 10^9$, ist die Vernachlässigung von $\frac{\nu'^2}{4}$ gegenüber μ in Formel (1) erlaubt. Ferner berechnet sich mit dem maximalen Wert von $\varrho = 5 \, . \, 10^{23}$ und dem kleinsten Wert von $\mu = 2{,}7 \, . \, 10^{10}$ der Brechungsindex nach der Formel[1])

$$n = 1 - \frac{\varrho \, \mu}{\nu_0 (4 \mu^2 + \nu'^2)}$$

zu 1,001; der wirklich vorhandene Wert muß stets kleiner sein, so daß n in Formel (1) mit ausreichender Genauigkeit gleich 1 gesetzt werden durfte.

Von systematischen Fehlerquellen wäre noch denkbar ein Einfluß des Druckes der Restgase. Dieser kann jedoch aus Messungen von Füchtbauer und Schell[2]) abgeschätzt werden, die für die D-Linien bei einem Stickstoffdruck von 1733 mm einen Wert von $1{,}73 \, . \, 10^{11}$ für ν' fanden; ν' ist nach diesen Messungen proportional dem Druck des Fremdgases. Dieser war hier sicher kleiner als 10^{-5} mm, so daß nach den genannten Messungen der durch den Druck der Restgase bedingte Wert von ν' etwa 10^3 wäre. Selbst wenn bei kleinen Restgasdrucken die Abnahme der Halbweite mit dem Druck langsamer erfolgen würde, als bei der Extrapolation angenommen ist, ist eine Verfälschung des Resultats durch den Druck der Restgase danach ausgeschlossen.

Der maximale Fehler bei der Messung von ϱ ergibt sich aus den Fehlern von $H \, . \, l$ (± 0,5 Proz.), δ (± 2 Proz.), χ (± 0,5 Proz.) zu ± 5 Proz. Etwa innerhalb dieser Genauigkeit stimmen die gemessenen Werte von ϱ auch mit den aus den früheren Messungen berechneten überein. Die zur Berechnung von ν' benutzten Mittelwerte sind also maximal mit einem Fehler von ± 2,5 Proz. behaftet. Die Werte von $\varrho \, \nu'$ erhalten ihren Fehler im wesentlichen dadurch, daß zur Flächenmessung die Kenntnis

[1]) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, S. 112.

[2]) Füchtbauer und Schell, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 974, 1913.

des Intensitätsverlaufs von der Linienmitte so weit nach außen erforderlich ist, bis i merklich gleich 1 ist; gerade in diesem oberen Teil der Kurve ist die Messgenauigkeit verhältnismäßig gering und die Zeichnung nicht ganz frei von Willkür; aus diesem Grunde wurde, wie bereits auf S. 847 erwähnt, jede Aufnahme zweimal unabhängig voneinander ausgewertet. Es ergab sich dabei, daß die Abweichungen der Einzelwerte voneinander maximal etwa 8 Proz. betragen. Der Fehler des Mittelwerts aus zwei Auswertungen kann demnach auf etwa ± 2 Proz. geschätzt werden. Der Fehler von ν' wird also $\pm 4{,}5$ Proz. Innerhalb dieser Genauigkeit stimmen die Werte von ν' an beiden D-Linien mit dem Werte $0{,}64 \,.\, 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ überein, der sich für einen klassischen Oszillator aus der Strahlungsdämpfung ergibt.

Im Falle der D-Linien entspricht dieses Resultat den theoretischen Erwartungen, wenn man nach Stern und Volmer[1]) die reziproke Abklingungszeit des Ersatzoszillators mit der Übergangswahrscheinlichkeit aus dem angeregten Zustand (k) in den Normalzustand (i) gleichsetzt. Die reziproke Abklingungszeit des Oszillators ist gleich der Halbweite ν'. Andererseits ist die Übergangswahrscheinlichkeit[2])

$$a_{ki} = f \cdot \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{3}{\tau},$$

wobei g_i bzw. g_k die statistischen Gewichte der Zustände i bzw. k und

$$\tau = \frac{3\, m\, c^3}{8\, \pi^2\, e^2\, \nu_{ik}}$$

die Abklingungszeit eines klassischen Oszillators der Schwingungszahl ν_{ik} bedeuten. Nun ergibt sich mit den aus der Magnetorotation bestimmten Werten von ϱ und den aus Dampfdruckmessungen hergeleiteten Werten von N nach den vorliegenden Messungen in Übereinstimmung mit den früheren[3]), daß

$$f_1 = \frac{\varrho_1\, m}{4\, \pi\, \varepsilon^2 \,.\, N} = \frac{1}{3}$$

für D_1 und

$$f_2 = \frac{2}{3}$$

für D_2 ist, mit einer Genauigkeit von etwa 2 Proz. Dies Resultat war früher bei Zugrundelegung der Dampfdruckmessungen von Haber und

---

[1]) Stern und Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

[2]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.

[3]) R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921; R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

Zisch[1]) erhalten worden, die in einem etwas höheren Druckbereich durchgeführt waren, als die optischen Messungen, so daß eine, wenn auch geringe, Extrapolation mit Hilfe der Dampdruckformeln zur Herleitung des Resultats erforderlich war. Inzwischen sind Dampfdruckmessungen in dem hier benutzten Druckbereich von Rodebush und Devries[2]) veröffentlicht worden, die mit der gleichen Genauigkeit zu dem obigen Resultat führen, das also nunmehr von jeder Extrapolation frei ist. Auf Grund der von Reiche und Thomas[3]) und Kuhn[4]) abgeleiteten Beziehung, nach der die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aller Linien einer Alkalihauptserie gleich 1 ist, ist zu erwarten, daß die wahren Werte von f kleiner als die angegebenen sind. Unter Berücksichtigung der zu 1 Proz. angegebenen Genauigkeit der Dampfdruckmessungen und des Fehlers von 2 Proz. der optischen Messungen könnte $f_1 + f_2$ minimal den Wert 0,97 erreichen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in Natriumdampf stets mehratomige Moleküle vorhanden sind, wie durch das Auftreten eines Bandenspektrums in der Umgebung der D-Linien bewiesen wird, das bei den vorliegenden Messungen infolge der benutzten großen Schichtlänge schon etwa bei 320° C zu beobachten ist. Diese Banden gehören vermutlich dem Na_2-Molekül an[5]); wie groß der Prozentsatz dieser Moleküle im gesättigten Dampf ist, ist nicht bekannt. Wäre der Prozentsatz merklich, so wäre für die Anzahl N der Atome im Kubikzentimeter ein kleinerer Wert als der hier benutzte einzusetzen, so daß die Werte von f größer würden. Jedenfalls ist nicht anzunehmen, daß $f_1 + f_2$ stärker als um wenige Prozent von 1 abweicht; die Schätzung von Kuhn, der einen Wert von 0,8 annimmt, ist mit den vorliegenden Messungen unvereinbar. Wir rechnen im folgenden $f_1 = \frac{1}{3}$ und $f_2 = \frac{2}{3}$. Dann wird mit den aus den Zeemaneffekten folgenden Werten $g_i = 1$, $g_k = 1$ für D_1 und $g_k = 2$ für D_2 nach (7) für beide D-Linien

$$a_{ki} = \frac{1}{\tau} = 0{,}64 \,.\, 10^8 \,\mathrm{sec}^{-1}$$

in Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen. Nimmt man dagegen mit Slater[6]) an, daß die Ersatzoszillatoren nicht eine ge-

[1]) Haber und Zisch, ZS. f. Phys. 9, 302, 1922.
[2]) Rodebush und Devries, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2488, 1925.
[3]) Reiche und Thomas, ZS. f. Phys. 34, 510, 1925.
[4]) Kuhn, ebenda 33, 408, 1925.
[5]) Smith, Proc. Roy. Soc. (A) 106, 400, 1924.
[6]) Slater, Phys. Rev. 25, 395, 1925.

dämpfte Welle aussenden, deren Amplitude in der Zeit τ auf den e-ten Teil absinkt, sondern während der Zeit τ eine ungedämpfte Welle ausstrahlen, so ergibt sich für a_{ki} der doppelte Wert, im Widerspruch mit dem Ergebnis der Messungen. Setzt man den Zusammenhang zwischen Übergangswahrscheinlichkeit und Linienbreite voraus, so ergeben die Messungen eine Bestimmung von $\frac{g_k}{g_i}$; die dafür erhaltenen Werte stehen dann in Übereinstimmung mit den aus den Zeemaneffekten bestimmten.

Über die Druckverbreiterung, deren nähere Untersuchung in Angriff genommen ist, lassen die bisher vorliegenden Messungen nur zwei Aussagen mehr qualitativen Charakters zu, daß nämlich die Verbreiterung der D-Linien durch den eigenen Druck des Natriumdampfes bei einem Druck von etwa 10^{-2} mm merklich zu werden beginnt, und daß der Verlauf der Absorption nicht der aus der Dispersionstheorie für Stoßdämpfung sich ergebende ist. Die geänderte Linienform verhindert eine Bestimmung der wahren Halbweite. Die Größenordnung des Druckes, bei dem die Druckverbreiterung merklich wird, weist darauf hin, daß der beobachtete Druckeffekt auf eine besonders starke gegenseitige Beeinflussung gleichartiger Atome zurückzuführen ist. Ein derartiger Effekt ist von L. Mensing[1]) auf quantentheoretischer Grundlage und von Holtsmark[2]) auf Grund klassischer Überlegungen, wie sie zuerst wohl von Galitzin[3]) herangezogen worden sind, vermutet worden. Nach den Messungen von Füchtbauer und Schell[4]) wäre eine neben der natürlichen Breite merkliche Druckverbreiterung etwa von einem Druck von 10^{-1} mm an aufwärts zu erwarten, wenn ein Natriumatom etwa ebenso wie ein N_2-Molekül auf ein anderes Natriumatom einwirken würde. Ob wirklich auf eine etwa 10 bis 20 mal so starke Störung durch gleichartige Atome geschlossen werden darf, kann erst entschieden werden durch Vergleich mit der Verbreiterung durch fremde Gase bei kleinen Drucken, da die Extrapolation der Messungen bei hohen Drucken nicht geeignet erscheint, ein beweiskräftiges Resultat zu ergeben. Die beobachtete Linienform stimmt jedenfalls nicht mit der von Mensing überein. Harrison und Slater[5]) sowie Trumpy[6]) glauben durch Messungen

---

[1]) L. Mensing, ZS. f. Phys. **34**, 611, 1925.
[2]) Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925.
[3]) Galitzin, Wied. Ann. **56**, 78, 1895.
[4]) Füchtbauer und Schell, loc. cit.
[5]) Harrison, Phys. Rev. **25**, 768, 1925; Slater, ebenda **25**, 763, 1925; Harrison und Slater, ebenda **26**, 176, 1925.
[6]) Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925.

an den höheren Hauptserienlinien von Natrium die Existenz eines solchen Kopplungseffektes festgestellt zu haben. Die Resultate dieser Arbeiten scheinen jedoch, wie im folgenden gezeigt werden soll, nicht einwandfrei zu sein. Dagegen bringen die Untersuchungen von Schütz[1]) an Quecksilberdampf und die von J. Franck[2]) kürzlich mitgeteilten Messungen von Datta einen Nachweis für die stärkere Wirkung eigener Atome. Der Druck, bei dem die Störungen durch gleichartige Atome merklich werden, ist bei Schütz etwa 50mal so groß wie der zur gleichen Wirkung erforderliche Fremdgasdruck. Das ist etwa die gleiche Größenordnung wie die hier vermutete, es erscheint jedoch nicht unmöglich, daß die Druckverbreiterung am Rande der Linie erst bei größeren Drucken beobachtbar wird, als der Einfluß des Druckes auf die Polarisation der Resonanzfluorescenz. Ob etwa in der Linienmitte die Druckverbreiterung schon bei kleineren Drucken auftritt, dürfte schwer zu entscheiden sein, da hier der Dopplereffekt alle andern Effekte überdeckt, solange sie klein sind.

Die Ergebnisse der Arbeiten von Harrison und Slater sind mit den hier vorliegenden nicht in Einklang zu bringen. Wie weit das gleiche für die Untersuchung von Trumpy gilt, ist nicht festzustellen, weil dort keine Absolutwerte angegeben sind und die Angaben über die experimentellen Bedingungen fehlen. Die von Harrison und Slater abgeleiteten Absolutwerte der Übergangswahrscheinlichkeit sind zu klein. Eine Extrapolation ihrer Messungen, die bei der Linie 3303 Å ($1s - 3p$) beginnen, auf die D-Linien ergibt einen zwanzigmal zu kleinen Wert der Übergangswahrscheinlichkeit. Zur Erklärung wird angenommen, daß im Natriumdampf bei etwa 600° C rund fünfzigmal so viel Na_2-Moleküle als Natriumatome vorhanden seien. Diese Annahme wird mit der Intensität des dem Na_2 zugeschriebenen Bandenspektrums begründet; es wird auch auf die Abweichung des Wertes der chemischen Konstante[3]) des Natriums von dem theoretischen Werte hingewiesen. Demgegenüber sei bemerkt, daß ein so hoher Prozentsatz von Na_2-Molekülen mit dem von Robitzsch[4]) erhaltenen Wert von $\frac{c_p}{c_v} = 1,68$ in keiner Weise in Einklang zu bringen ist. Da bei den Messungen ein Wasserstoffdruck von 30 mm vorhanden war, um das Herausdestillieren des Natriums

[1]) Schütz, ebenda **35**, 243, 1925.
[2]) J. Franck, Naturw. **14**, 211, 1926.
[3]) Ladenburg und Minkowsky, ebenda **8**, 137, 1922.
[4]) Robitzsch, Ann. d. Phys. **38**, 1027, 1912.

aus dem heißen Teil des Absorptionsrohres herabzusetzen, könnte das beobachtete Bandenspektrum mindestens zum Teil NaH-Molekülen zugeschrieben werden, von denen vermutlich das im ungereinigen Natrium sehr starke Bandenspektrum im Grün herrührt. Die Abweichung der chemischen Konstante vom theoretischen Werte schließlich dürfte eher auf die Verschiedenheit der statistischen Gewichte im festen Natrium und im Dampf[1]) zurückzuführen sein. Die Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit mit der Gliednummer ergibt sich bei Harrison und Slater langsamer als bei Trumpy, ebenso die Abnahme der Halbweite mit der Gliednummer. Die angegebenen Absolutwerte der Halbweite sind mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nur vereinbar, wenn man annimmt, daß die Halbweite für die D-Linien wieder erheblich kleiner ist als für 3303; würde der für diese Linie angegebene Wert $\nu' = 1{,}5 \cdot 10^{13}$ bei maximal 30 mm Druck auch für die D-Linien gelten, so würde, da nach Harrison und Slater sowie nach Trumpy die Halbweite mit $\sqrt{N}$, d. h. mit $\sqrt{pT}$ variiert, bei einem Druck von 0,0087 mm und 562° abs. $\nu' = 3 \cdot 10^{11}$ sein, d. h. 500 mal so groß als der Wert $0{,}6 \cdot 10^{8}$, der sich hier ergibt. In Wirklichkeit wird die Abweichung noch größer, wenn man berücksichtigt, daß gerade nach diesen Messungen die D-Linien breiter sein müssen als die Linie 3303. Eine sichere Aufklärung dieser Diskrepanz kann nicht gegeben werden. Da einerseits keine Fehlerquelle imstande sein dürfte, eine zu kleine Breite einer Absorptionslinie vorzutäuschen, außerdem die experimentellen Bedingungen in der vorliegenden Arbeit wesentlich einwandfreier sind als in den Arbeiten von Harrison und Slater, muß angenommen werden, daß die Resultate dieser Autoren von starken Fehlerquellen beeinflußt sind, wenn man nicht annehmen will, daß die D-Linien sich prinzipiell anders verhalten als alle anderen Linien der Hauptserie. Zunächst ist die Bestimmung der Absolutwerte der Übergangswahrscheinlichkeit infolge der Benutzung eines in der Mitte heißen, an den Enden kalten Absorptionsrohres nur sehr unsicher; es ist möglich, daß schon dadurch und durch die Anwesenheit eines H_2-Druckes von 30 mm eine erhebliche Verfälschung der Resultate eintritt. Außerdem muß aber noch an die Mitwirkung anderer Fehlerquellen gedacht werden. Es ist ausgeschlossen, daß der benutzte Quarzspektrograph mit einer Dispersion von 19 Å/mm bei 3300 Å und 6,5 Å/mm bei 2500 Å ausreichendes Auflösungsvermögen besitzt, um Linien, die einen Bereich von etwa 1 Å und

[1]) Schottky, Phys. ZS. **22**, 1, 1921; **23**, 9, 1922.

darunter umfassen, ausreichend aufzulösen. Daß die Anbringung der Spaltkorrektion nach Rayleigh zur Korrektur nicht ausreicht, ist bereits früher (S. 843) erwähnt. Ferner erscheint es nicht einwandfrei, durch Multiplikation mit einem willkürlich gewählten Faktor den vom theoretischen abweichenden Intensitätsverlauf so zu verschieben, bis etwa der theoretische Verlauf erreicht ist. Die Resultate der vorliegenden Untersuchung zeigen vielmehr, daß die wahre Intensitätsverteilung nicht die aus der Dispersionstheorie folgende ist. Daß die beobachtete Intensitätsverteilung von der dispersionstheoretischen abweicht, dürfte hierauf, auf die ungenügende Auflösung und den Einfluß der anomalen Dispersion zurückzuführen sein. Ersichtlich ist die Wirkung der Fehlerquellen und der Anbringung des Korrektionsfaktors die, daß eine zu große Linienbreite und eine zu kleine Maximalabsorption erhalten wird. Dementsprechend werden die Werte der Halbweite zu groß und die der Übergangswahrscheinlichkeit zu klein. Dieses ist gerade der Sinn, in dem die Ergebnisse von Harrison und Slater von den hier vorliegenden abweichen. Leider lassen sich an den höheren Hauptserienlinien des Natriums Messungen nach der hier benutzten Methode mit homogenen Schichten nicht ausführen. Es ist dagegen möglich und beabsichtigt, diese Messungen auf Linien der Cäsiumhauptserie auszudehnen, bei denen keine prinzipiellen Unterschiede gegenüber den Natriumlinien bestehen dürften.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. P. P. Koch auch an dieser Stelle für die weitgehende Überlassung von Mitteln des Instituts herzlich zu danken.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut, 24. Januar 1926.

Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Kristallen der einwertigen Quecksilberhalogenide Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2. Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2.

Von **Egil Hylleraas** in Oslo.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1926.)

Die Kristallstrukturen der tetragonalen Quecksilbersalze Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 und Hg_2J_2 sind bestimmt worden. Hg_2Cl_2 zeichnet sich durch seine starke Doppelbrechung aus. Diese ist aus der gefundenen Struktur unter gewissen Annahmen über Anzahl, Verteilung und Bindung der Resonanzelektronen berechnet.

Einleitung. Mercurochlorid oder Kalomel und das entsprechende Bromid und Jodid bilden kristallographisch eine Gruppe, die verschieden ist von den anderen einwertigen Halogensalzen. Sie gehören dem tetragonalen System an und zeigen nach Groth[1]) ditetragonal-bipyramidale Symmetrie. Sie sind stark in die Richtung der tetragonalen Achse gestreckt, das Achsenverhältnis c/a liegt bei 1,7.

Die einfache chemische Zusammensetzung und die hohe Symmetrie dieser Kristalle machen es von vornherein wahrscheinlich, daß man die Struktur eindeutig wird feststellen können, und es ist für die Kristallanalyse von größter Bedeutung, daß vor allem ebensolche Verbindungen untersucht werden.

Es ist auch aus anderen Gründen wünschenswert, die Atomanordnung in diesen Kristallen kennenzulernen. Quecksilberchlorür nimmt nämlich hinsichtlich der optischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Es besitzt unter allen optisch einachsigen Kristallen die bisher größte bekannte positive Doppelbrechung. Die Hauptbrechungsindizes für den ordentlichen, bzw. für den außerordentlichen Strahl betragen etwa 2,0 und 2,6. Sie sind gemessen von Des Cloizeau[1]) für drei Spektrallinien, eine Li-, eine Na- und eine Tl-Linie, mit den Wellenlängen von ungefähr 6700, 5890 und 5350 Å.

Strukturbestimmung. Bei der Strukturbestimmung wurde die Debye-Scherrersche Methode angewandt. Die Kamera ist eine gewöhnliche Debye-Kamera, mit einem Radius ungefähr 3 cm. Der Strahlenkanal ist ziemlich lang und eng ausgebohrt, Durchmesser 1,5 mm, um ein möglichst scharfes und gleichgerichtetes Strahlenbündel auszuschneiden.

[1]) Groth, Chem. Kristallographie.

Das Pulver wurde in ein dünnwandiges Papierröhrchen vom Querschnitt 1 mm gebracht und auf ein Stäbchen in der Mitte des Deckels der Kamera befestigt. Durch Drehen des Deckels konnte dann die Zentrierung des Papierröhrchens kontrolliert werden. Die Kamera wurde mit Hilfe von Kochsalzaufnahmen justiert. Man berechnet die Reflexionswinkel in Graden durch folgende Formel:

$$\varphi = 4{,}922^0\,(l - \varepsilon). \tag{1}$$

Hier bedeutet l den Abstand in Zentimetern je zweier zusammengehöriger Reflexionslinien auf dem Filme. ε ist ein Korrektionsglied, das für kleine und mäßig große Winkel als konstant anzusehen ist. Bei den angewandten Papierröhren hat man $\varepsilon = 0{,}16$ bis $0{,}18$ cm zu setzen.

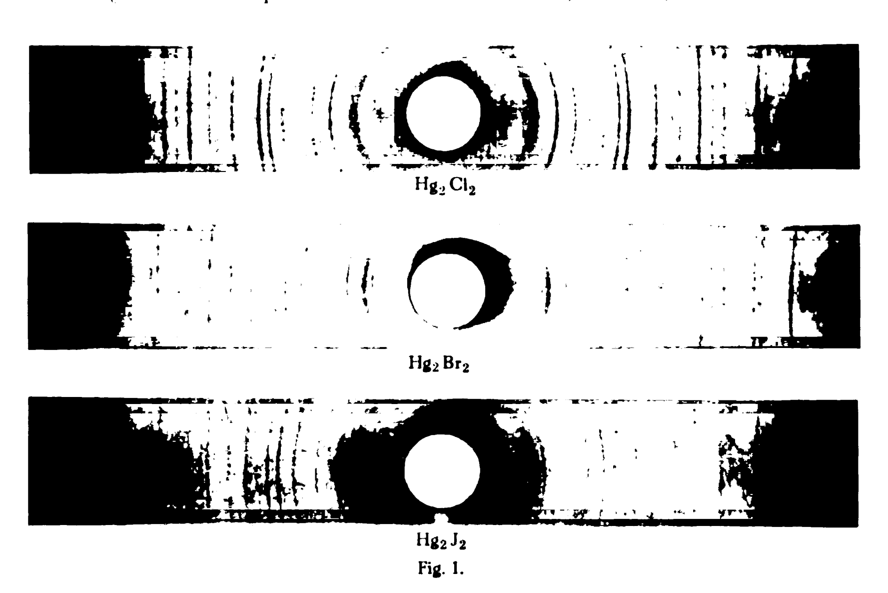


Fig. 1.

Als Strahlengeber diente ein Röntgenrohr vom Siegbahn-Haddingschen Typus mit Eisenantikathode. Nach Ausscheidung der K_β-Reflexionen wurde die Kristallstruktur durch Betrachtung der K_α-Reflexionen ermittelt. Die Wellenlänge der α_1-Linie ist nach Siegbahn[1]) 1,9323 Å. Die Reflexionen der α_1- und α_2-Linien fallen auf den Filmen zusammen. Die Maxima entsprechen dann einer etwas größeren Wellenlänge. Da die Kamera mit derselben Strahlung justiert ist, spielt die Genauigkeit der Wellenlänge keine Rolle. Die Berechnung der Gitter-

[1]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen.

dimensionen gründet sich direkt auf das Prototyp der Röntgenwellenlängen, die Gitterkonstante von NaCl $a = 5{,}628$ Å.

Die angewandten Präparate wurden durch Fällen aus einer Mercuronitratlösung hergestellt. Dabei schien das Jodid ein wenig unbeständiger zu sein als das Bromid und Chlorid. Es nahm auf der Oberfläche gegen Luft schnell eine dunkle Farbe an. Daher rührt wahrscheinlich die stärkere Grundschwärzung der Jodidaufnahmen.

Fig. 1 zeigt Aufnahmen von den drei Verbindungen. Man sieht sogleich, daß sie einander sehr gleich sind, und daß die Kristalle ziemlich genau dieselbe Struktur haben müssen.

Mit Hilfe der bekannten Achsenverhältnisse c/a von Hg_2Cl_2 und Hg_2J_2 gelang es bald, einige der ersten Linien zu identifizieren und die Kantenlängen grob zu berechnen. Die bekannte Dichte ϱ von Hg_2Cl_2 erlaubte dann die Anzahl der Atome in der Elementarzelle zu bestimmen. Man findet acht Hg-Atome und acht Halogenatome. Nachdem alle Linien identifiziert waren, wurden die Kantenlängen nach der Formel:

$$\frac{h_1^2 + h_2^2}{a^2} + \frac{h_3^2}{c^2} = \left(\frac{2 \sin \varphi}{\lambda}\right)^2 \qquad (2)$$

möglichst mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate genau berechnet, wobei nur ganz sichere Linien (keine Doppellinien) herangezogen wurden. Das Resultat ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

	a	c	c/a	c/a nach Groth[1]	ϱ	ϱ nach Groth[1]
Hg_2Cl_2	6,30 Å	10,88 Å	1,7262	1,7356	7,21	6,71—7,18
Hg_2Br_2	6,61	11,16	1,6881	—	7,60	
Hg_2J_2	6,95	11,57	1,6649	1,6726	7,74	

Wie man aus der Tabelle ersieht, kommen die Achsenverhältnisse c/a ein wenig kleiner heraus als die kristallographisch bestimmten. Da die Abweichungen größer als die zu erwartenden Fehler sind, ist möglicherweise daran zu denken, daß bei den äußerst kleinen Kristallkörnchen durch die Oberflächenenergie (Oberflächenspannungen) die Achsenverhältnisse etwas modifiziert werden.

Tabelle 2, 3 und 4 zeigen die Ausmessung der Reflexionswinkel und Identifizierung der Linien.

[1]) Groth, Chem. Kristallographie.

Tabelle 2. Hg_2Cl_2. $c/a = 1{,}7262$, $(a/c)^2 = 0{,}3356$.

φ	$\sin\varphi$	$1/d$	$(a/d)^2$	$h_1^2 + h_2^2 + (a/c)^2 h_3^2$	h_1, h_2, h_3
13,54	0,2341	0,2423	2,33	2,34	1 . 1 . 1
16,19	0,2788	0,3181 β	—	—	2 . 0 . 0 β
17,82	0,3060	0,3167	3,98	4,00	2 . 0 . 0
20,08	0,3433	0,3553	5,01	5,02	1 . 1 . 3
20,87	0,3563	0,3688	5,40	5,37	0 . 0 . 4
25,15	0,4250	0,4850 β	—	—	2 . 0 . 4 β
25,69	0,4335	0,4487	7,99	8,00	2 . 2 . 0
26,63	0,4482	0,5114 β	—	—	1 . 1 . 5 β
27,86	0,4689	0,4853	9,35	9,37	2 . 0 . 4
29,63	0,4944	0,5117	10,39	10,39	1 . 1 . 5
30,52	0,5078	0,5795 β	—	—	2 . 2 . 4 β
33,62	0,5537	0,5731	13,04	13,02	3 . 1 . 3
34,06	0,5601	0,5797	13,34	13,37	2 . 2 . 4
36,57	0,5958	0,6799 β	—	—	3 . 1 . 5 β
37,80	0,6129	0,6344	15,98	16,00	4 . 0 . 0
41,10	0,6574	0,6804	18,38	18,39	3 . 1 . 5
43,31	0,6860	0,7100	20,02	20,00	4 . 2 . 0
45,09	0,7082	0,7330	21,34	21,37	4 . 0 . 4
50,60	0,7727	0,7997	25,39	25,37	4 . 2 . 4
51,83	0,7862	0,8137	26,30	26,39	3 . 3 . 5
55,96	0,8287	0,8577	29,21	29,18	1 . 1 . 9
57,93	0,8474	0,9670 β	—	—	3 . 1 . 9 β
59,59	0,8656	0,8959	31,88	32,00	4 . 4 . 0
63,84	0,8976	0,9290	34,27	34,39	5 . 1 . 5
66,70	0,9185	0,9506	35,88	36,00	6 . 0 . 0
69,15	0,9345	0,9672	37,15	37,18	3 . 1 . 9

Wie man sofort aus den Tabellen ersieht, können alle Linien als Reflexionen von Flächen mit ungemischten Indizes erklärt werden. Es ist auch bemerkenswert, daß man Refexionen von beinahe allen diesen Flächen wiederfindet. Bei Hg_2Cl_2 z. B. fehlen in dem Intervall $0 < \varphi < 38^0$ nur die Linien (0 . 0 . 2) und (0 . 0 . 6). Die Linien (2 . 0 . 2) und (2 . 2 . 2) sind zweifelhaft, weil sie mit den Linien (0 . 0 . 4) bzw. (2 . 0 . 4) zusammenfallen. Es liegt dann kaum eine andere Möglichkeit vor, als daß die Kristalle aus lauter flächenzentrierten Atomgittern aufgebaut sind. Denn solche Kristalle geben ja, wie bekannt, nur Reflexionen von Flächen mit ungemischten Indizes. Die Möglichkeit, daß z. B. nur die Hg-Atome in flächenzentrierten Gittern angeordnet wären, und daß die Halogenatome eine weniger symmetrische Anordnung hätten, ist sogleich zu verwerfen. Denn man müßte dann auch andere Reflexionslinien wiederfinden: und zwar am deutlichsten bei dem Bromid und Jodid. Von solchen Linien gibt es indessen keine Spur. Die Annahme von flächenzentrierten Gittern ist also durchaus notwendig.

Tabelle 3. Hg_2Br_2. $c/a = 1{,}6881$, $(a/c)^2 = 0{,}3509$.

φ	$\sin\varphi$	$1/d$	$(a/d)^2$	$h_1^2 + h_2^2 + (a/c)^2 h_3^2$	h_1, h_2, h_3
12,94	0,2239	0,2317	2,34	2,35	1 . 1 . 1
15,36	0,2649	0,3032 β	—	—	2 . 0 . 0 β
16,98	0,2920	0,3022	3,99	4,00	2 . 0 . 0
18,36	0,3150	0,3591 β	—	—	0 . 0 . 4 β
20,28	0,3466	0,3587	5,62	5,61	0 . 0 . 4
22,00	0,3746	0,4274 β	—	—	2 . 2 . 0 β
24,36	0,4125	0,4269	7,96	8,00	2 . 2 . 0
26,92	0,4528	0,4686	9,59	9,61	2 . 0 . 4
28,01	0,4696	0,4860	10,32	10,35	3 . 1 . 1
28,70	0,4802	0,4970	10,79	10,77	1 . 1 . 5
29,29	0,4892	0,5582 β	—	—	2 . 2 . 4 β
31,99	0,5298	0,5483	13,13	13,16	3 . 1 . 3
32,63	0,5392	0,5581	13,61	13,61	2 . 2 . 4
34,95	0,5729	0,6538 β	—	—	1 . 1 . 5 β
35,78	0,5847	0,6052	16,00	16,00	4 . 0 . 0
39,28	0,6331	0,6553	18,76	18,77	1 . 1 . 5
40,85	0,6541	0,6770	20,02	20,00	4 . 2 . 0
42,87	0,6803	0,7041	21,66	21,61	4 . 0 . 4
47,69	0,7395	0,7654	25,59	25,61	4 . 2 . 4
48,78	0,7522	0,7785	26,48	26,46	2 . 0 . 8
53,80	0,8070	0,8352	30,48	{ 30,42 { 30,46	1 . 1 . 9 2 . 2 . 8
55,37	0,8228	0,9389 β	—	—	3 . 1 . 9 β
55,86	0,8277	0,8567	32,06	32,00	4 . 4 . 0
59,70	0,8634	0,8936	34,88	34,77	5 . 1 . 5
61,43	0,8782	0,9089	36,08	36,00	6 . 0 . 0
63,79	0,8972	0,9286	37,66	37,61	4 . 4 . 4
65,22	0,9079	0,9397	38,57	{ 38,42 { 38,46	3 . 1 . 9 4 . 0 . 8

Die Kristalle müssen also zwei flächenzentrierte Hg-Gitter und zwei flächenzentrierte Halogengitter enthalten, was 8 Hg-Atomen und 8 Halogenatomen entspricht.

Wie kann man nun diese Gitter unter Beibehaltung der ditetragonal-bipyramidalen Symmetrie anordnen? Hier sind drei Fälle zu unterscheiden:

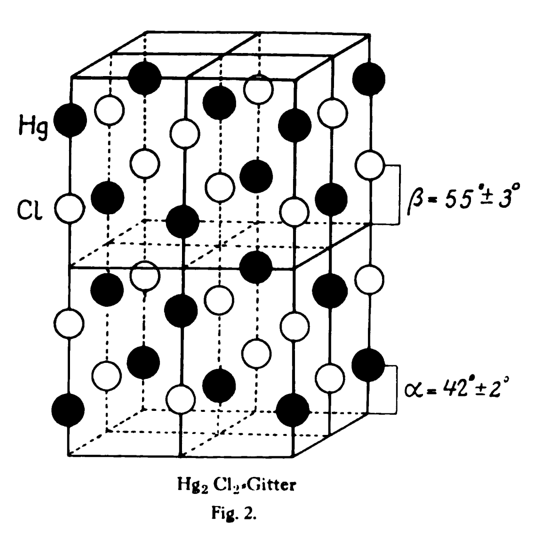
1. Zwei zusammengehörige Gitter können in der Richtung der einen Kante der Elementarzelle um eine halbe Kantenlänge gegeneinander verschoben sein. Dann bilden sie ein neues Elementargitter, dessen Elementarzelle ein Achtel von der früheren ist. Dann müßten alle Reflexionslinien mit ungeraden Indizes, wie z. B. (1 . 1 . 1), verschwinden.

2. Zwei zusammengehörige Gitter sind gegeneinander um ein Viertel der Diagonale der Elementarzelle verschoben und bilden ein diamantähnliches Gitter. Dann würden Reflexionslinien wie z. B. (2 . 0 . 0), (2 . 0 . 4) verschwinden, d. h. solche Linien, für welche die Summe der Indizes gleich $4n + 2$ ist.

Tabelle 4. Hg_2J_2. $c/a = 1,6649$, $(a/c)^2 = 0,3607$.

φ	$\sin\varphi$	$1/d$	$(a/d)^2$	$h_1^2 + h_2^2 + (a/c)^2 h_3^2$	h_1, h_2, h_3
16,19	0,2788	0,2886	4,02	4,00	2.0.0
19,54	0,3345	0,3462	5,80	5,77	0.0.4
23,23	0,3944	0,4082	8,04	8,00	2.2.0
25,84	0,4359	0,4512	9,82	9,77	2.0.4
26,73	0,4498	0,4655	10,45	10,36	3.1.1
27,51	0,4619	0,4781	11,02	11,02	1.1.5
31,21	0,5168	0,5349	13,80	13,77	2.2.4
33,91	0,5578	0,5773	16,07	16,00	4.0.0
36,28	0,5917	0,6752 β	—	—	4.0.4 β
37,41	0,6075	0,6288	19,07	19,02	3.1.5
38,49	0,6224	0,6442	20,02	20,00	4.2.0
40,51	0,6496	0,6723	21,80	21,77	4.0.4
44,94	0,7064	0,7311	25,78	25,77	4.2.4
46,37	0,7238	0,7491	27,06	27,09	2.0.8
50,89	0,7759	0,8031	31,13	{ 31,09 31,22	2.2.8 1.1.9
52,12	0,7893	0,8169	32,17	32,00	4.4.0
55,37	0,8228	0,8516	34,97	35,02	5.1.5
56,65	0,8353	0,8645	36,04	36,00	6.0.0
60,39	0,8694	0,3998	39,05	{ 39,09 39,22	4.0.8 3.1.9

3. Die Gitter sind gegeneinander in der Richtung der tetragonalen Achse, unter Beibehaltung der bipyramidalen Symmetrie, verschoben. Bei dieser Anordnung werden keine der beobachteten Reflexionslinien identisch verschwinden, wohl aber werden die Intensitäten der Linien von der Größe der Verschiebungen stark abhängen. Dies stimmt ja sehr gut mit dem Intensitätsverlauf der Linien überein. Denn dieser zeigt deutlich, daß die Lage der Atome durch Parameterangaben festgelegt werden muß.



Hg_2Cl_2-Gitter
Fig. 2.

Die Fälle 1 und 2 sind also zu verwerfen, und der Fall 3 ist als die einzige Möglichkeit anzunehmen. Fig. 2 zeigt diese Anordnung.

Man beschreibt das Gitter am leichtesten, wenn man von dem wohlbekannten NaCl-Gitter ausgeht. Jedes Na-Atom wird durch zwei Hg-Atome mit ihrer Verbindungslinie längs der c-Achse ersetzt, in der Weise, daß der Mittelpunkt den Platz des Na-Atoms einnimmt. Das Cl-Atom wird in ähnlicher Weise durch zwei Halogenatome ersetzt. Gibt man nun diesem Gitter die richtigen horizontalen und vertikalen Dimensionen, so hat man das Gitter von Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 und Hg_2J_2.

Die Koordinaten der Grundpunkte der zwei flächenzentrierten Hg-Gitter sind $\left[[0, 0, u]\right]$ und $\left[[0, 0, -u]\right]$, die der Halogengitter $\left[[0, 0, \frac{1}{2} + v]\right]$ und $\left[[0, 0, \frac{1}{2} - v]\right]$. Diese Anordnung der Atome entspricht keiner einzigen der Raumgruppen von Niggli[1]). Denn wie man leicht aus den Tabulierungen von Wyckoff[2]) ersieht, finden sich diese Punktanordnungen unter sämtlichen sieben Raumgruppen der ditetragonal-bipyramidalen Klasse, D_{4h}^4, D_{4h}^6, D_{4h}^9, D_{4h}^{12}, D_{4h}^{14}, D_{4h}^{15}, D_{4h}^{17}. Nur ist die doppelte Zelle als Elementarparallelepiped zu wählen, wodurch ein raumzentriertes Gitter in ein flächenzentriertes übergeht. Gleichzeitig verdoppelt sich die Anzahl der zusammengehörigen Punkte pro Elementarzelle.

Die Parameter u und v muß man aus Intensitätsrechnungen bestimmen. Sie bedeuten den halben Abstand zwischen je zwei zusammengehörigen Hg-Atomen bzw. Halogenatomen in Bruchteilen von c. Wegen der angewandten Formeln führt man die Größen $\alpha = 2\pi u = 360^0 u$ und $\beta = 2\pi v = 360^0 v$ ein.

Das Reflexionsvermögen der Atome bezeichne ich der Kürze halber mit ihren chemischen Symbolen. Der Strukturfaktor für Hg_2Cl_2 wird dann ausgerechnet:

$$S = \left(1 + (-1)^{h_1 + h_2} + (-1)^{h_1 + h_3} + (-1)^{h_2 + h_3}\right) \cdot 2\left(\mathrm{Hg}\cos h_3\alpha + (-1)^{h_3}\,\mathrm{Cl}\cos h_3\beta\right). \tag{3}$$

Dieselbe Formel gilt auch für Hg_2Br_2 und Hg_2J_2, wenn man Cl mit Br und J vertauscht. Der erste Faktor des Ausdrucks ist gleich 4 für ungemischte Indizes, gleich Null für gemischte Indizes. Da es nur auf die relativen Intensitäten ankommt, dividieren wir durch 8 und der Strukturfaktor wird:

$$S = \mathrm{Hg}\cos h_3\alpha + (-1)^{h_3}\,\mathrm{Cl}\cos h_3\beta, \tag{4}$$

indem Flächen mit gemischten Indizes nicht mehr in Betracht kommen.

[1]) A. Niggli, Geom. Kristallographie des Diskontinuums.

[2]) Wyckoff, Analytical Expressions of the Results of the Theory of Space Groups.



Nach den Kosselschen Vorstellungen der Edelgaskonfiguration der Halogenionen nehmen wir an, daß die Anzahl der Elektronen in diesen Ionen um Eins vergrößert ist, und daß die Hg-Ionen ein Elektron verloren haben, was übrigens den Intensitätsverlauf der Linien wenig beeinflußt. Wir setzen demnach für das Reflexionsvermögen der Ionen:

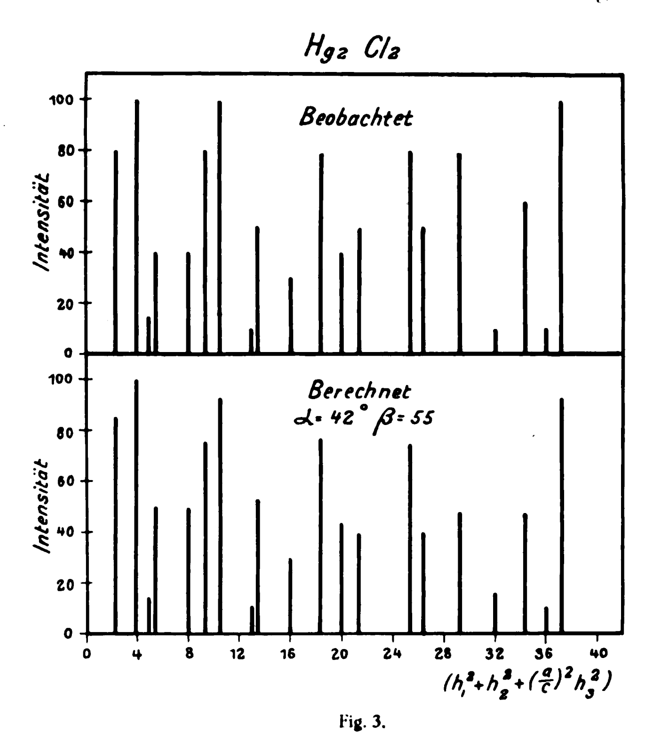


Fig. 3.

Hg = 79, Cl = 18, Br = 36 und J = 54, denn die Ordnungszahlen bzw. Elektronenzahlen der Atome sind 80, 17, 35 und 53.

Die angegebenen Intensitäten der Reflexionslinien sind durch folgende Formel berechnet:

$$J = \frac{\nu S^2}{h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2}. \tag{5}$$

ν ist der Häufigkeitsfaktor der Reflexionsflächen (h_1, h_2, h_3). Nur dieser und der Lorenzfaktor sind außer S in der Formel mitgenommen. Erfahrungsgemäß genügt dies, um die Kristallstruktur zu ermitteln. Da es nur auf relative Intensitäten ankommt, ist für die stärkste berechnete Linie die Intensität willkürlich gleich 100 gesetzt.

Bei der Abschätzung der beobachteten Intensitäten bin ich in der Weise vorgegangen, daß ich sie in ein Schema, 10, 20 ... 100, einzuordnen versucht habe, unter Vergleichung mehrerer Filme. Solche Angaben machen keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit, erlauben jedoch eine nützliche Gradierung, besonders für nahe aneinandergelegene Linien,

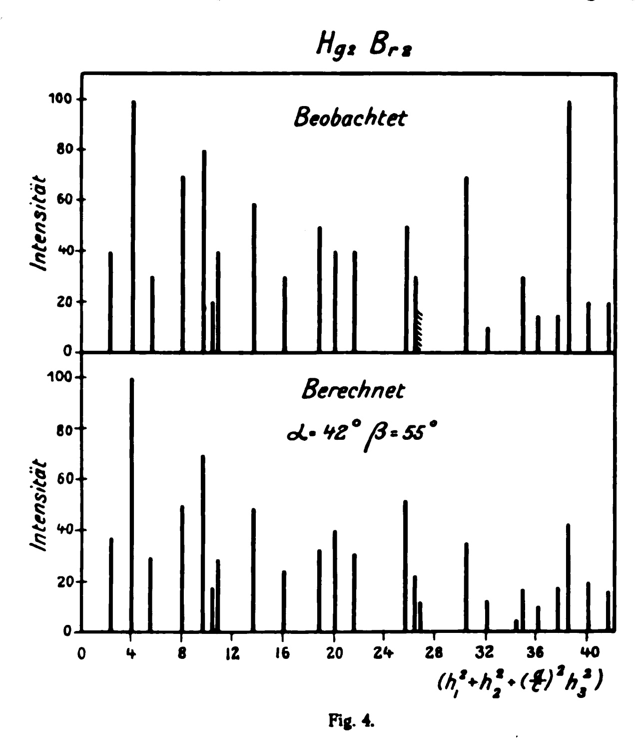


Fig. 4.

und erleichtern die Vergleichung der beobachteten und berechneten Intensitäten.

Betrachten wir nun die Tabellen 2, 3 und 4, so bemerken wir, daß Flächen mit Indizes $h_3 = 4$ oder $h_3 = 8$ stark reflektieren, während solche mit $h_3 = 2$ und $h_3 = 6$ keine oder wenigstens sehr schwache Reflexionslinien geben. Hieraus folgt, daß α und β beide nicht weit von 45^0 entfernt liegen können, und zwar α, wegen des starken Reflexionsvermögens der Hg-Atome, am wenigsten. Weiter sind die Reflexionslinien der Flächen mit $h_3 = 1$, 5 und 9 stark, die der Flächen mit $h_3 = 3$ und 7 schwach, oder sie fehlen ganz. Diese Verhältnisse werden richtig wiedergegeben, wenn man β etwas größer, α ein wenig kleiner als 45^0 setzt.

Bei der genaueren Berechnung findet man die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten, wenn man $\alpha = 42^0$, $\beta = 55^0$ setzt.

Für diese Parameterwerte sind die Intensitäten der Reflexionslinien berechnet und in den letzten Kolonnen der Tabellen 5, 6 und 7 angegeben. Die beobachteten Intensitäten findet man in den nächst letzten Kolonnen. In den Diagrammen, Fig. 3, 4 und 5, sind die Intensitäts-

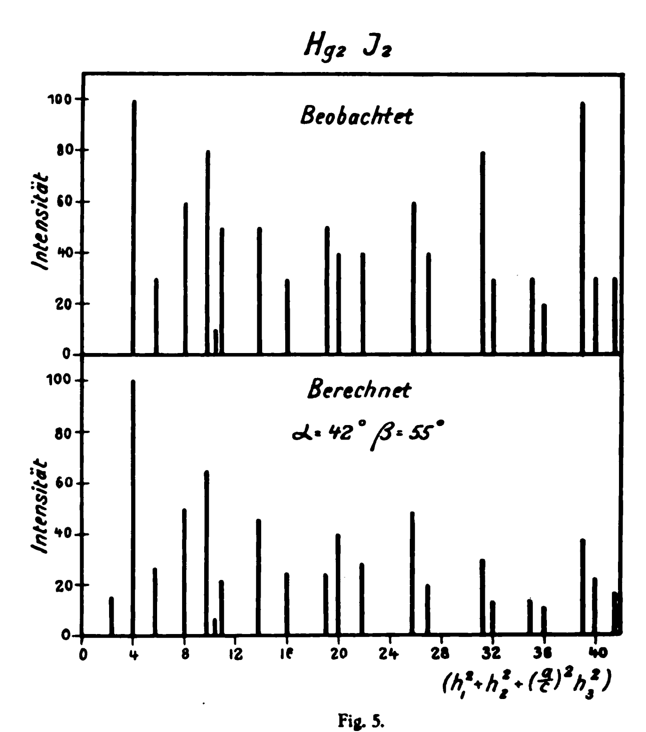


Fig. 5.

verhältnisse graphisch wiedergegeben, indem die Quadratsumme $h_1^2 + h_2^2 + (a/c)^2 h_3^2$ als Abszisse gewählt ist.

Die Angabe der beobachteten Intensitäten macht, wie schon früher bemerkt, keinen Anspruch auf absolute Gültigkeit, sie ist vielmehr nur ein praktisches Mittel, um Vergleichungen zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten leicht vornehmen zu können. Mit diesen Einschränkungen erkennt man dann aber, daß die Intensitätsverhältnisse sehr gut wiedergegeben werden.

Die Abweichungen für hohe Reflexionswinkel rühren von verschiedenen Quellen her. Erstens haben wir eine allgemeine Verbreiterung der Linien, die sie stärker erscheinen läßt, als sie tatsächlich sind. Zweitens

Tabelle 5. Intensität der Reflexionslinien von Hg_2Cl_2.

h_1, h_2, h_3	$h_1^2+h_2^2+(a/c)^2 h_3^2$	Intensität beob.	Intensität ber.	
0.0.2	1,34	—		—
1.1.1	2,34	80		86
2.0.0	4,00	100		100
1.1.3	5,02	15		14
0.0.4	5,37	40	33	33
2.0.2	5,34		—	
2.2.0	8,00	40		50
2.0.4	9,37	80	76	76
2.2.2	9,34		—	
3.1.1	10,34	100	39	93
1.1.5	10,39		54	
0.0.6	12,08	—		1
3.1.3	13,02	10		11
2.2.4	13,37	50		53
2.0.6	16,08	30	5	30
4.0.0	16,00		25	
4.0.2	17,34	—	—	—
3.3.1	18,34	80	11	77
3.1.5	18,39		65	
1.1.7	18,44		1	
4.2.0	20,00	40	40	44
2.0.6	20,08		4	
3.3.3	21,02	—		3
4.2.2	21,34	50	—	39
4.0.4	21,37		33	
0.0.8	21,48		6	

h_1, h_2, h_3	$h_1^2+h_2^2+(a/c)^2 h_3^2$	Intensität beob.	Intensität ber.	
4.2.4	25,37	80	56	75
2.0.8	25,48		19	
5.1.1	26,34	50	15	39
3.3.5	26,39		23	
3.1.7	26,44		1	
4.0.6	28,08	—		3
5.1.3	29,02	80	5	48
1.1.9	29,18		26	
2.2.8	29,48		17	
4.4.0	32,00	10	12	17
4.2.6	32,08		5	
4.4.2	33,34	—	—	—
0.0.10	33,56	—		4
5.3.1	34,34	60	12	47
5.1.5	34,39		35	
3.3.7	34,44		—	
6.0.0	36,00	10		11
5.3.3	37,02	100	4	93
3.1.9	37,18		41	
6.0.2	37,34		—	
4.4.4	37,37		19	
4.0.8	37,48		13	
2.0.10	37,56		16	

steht die durch den Lorentzfaktor geforderte Schwächung der Linien gegen höhere Reflexionswinkel nicht immer mit den wirklichen Verhältnissen im Einklang.

Weiter wird der Fehler, den man macht, wenn man die Atome als punktförmig annimmt, für hohe Indizes stärker hervortreten.

Um die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten richtig zu beurteilen, muß man auch auf die fehlenden Linien Rücksicht nehmen. Von solchen Linien, die nach der Berechnung nicht verschwinden, aber so schwach werden, daß man nicht erwarten kann, sie auf den Filmen zu finden, gibt es ebenso viele wie die tatsächlich vorhandenen, wenigstens bei Hg_2Br_2 und Hg_2J_2. Bei Hg_2Cl_2 fallen viele von diesen, wegen des Achsenverhältnisses c/a, mit vorhandenen Linien zusammen.

In einer früheren kurzen Mitteilung[1]) habe ich für die Parameter die Grenzen $42^0 < \alpha < 45^0$, $54^0 < \beta < 60^0$ angegeben.

[1]) Phys. ZS. **26**, 22, 1925.

Tabelle 6. Intensität der Reflexionslinien von Hg_2Br_2.

$h_1.h_2.h_3$	$h_1^2+h_2^2+(a/c)^2h_3^2$	Intensität		$h_1.h_2.h_3$	$h_1^2+h_2^2+(a/c)^2h_3^2$	Intensität	
		beob.	ber.			beob.	ber.
0.0.2	1,40	—	—	0.0.8	22,46	—	4
1.1.1	2,35	40	37	4.2.4	25,61	50	52
2.0.0	4,00	100	100	5.1.1	26,35 }	30 }	7 } 22
1.1.3	5,16	—	2	2.0.8	26,46 }	schwach }	15 }
2.0.2	5,40	—	—	3.3.5	26,77	—	12
0.0.4	5,61	30	30	3.1.7	27,19	—	—
2.2.0	8,00	70	50	4.0.6	28,63	—	—
2.2.2	9,40	—	—	5.1.3	29,16	—	1
2.0.4	9,61	80	69	1.1.9	30,42 }	70	22 } 35
3.1.1	10,35	20	17	2.2.8	30,46 }		13 }
1.1.5	10,77	40	29	4.4.0	32,00	10	13
0.0.6	12,63	—	—	4.2.6	32,63	—	—
3.1.3	13,16	—	1	4.4.2	33,40	—	—
2.2.4	13,61	60	49	5.3.1	34,35	—	5
4.0.0	16,00	30	25	5.1.5	34,77	30	18
2.0.6	16,63	—	—	0.0.10	35,09	—	2
4.0.2	17,40	—	—	3.3.7	35,19	—	—
3.3.1	18,35	—	5	6.0.0	36,00	15	11
3.1.5	18,77	50	33	5.3.3	37,16	—	—
1.1.7	19,19	—	—	4.4.4	37,61	15	18
4.2.0	20,00	40	40	3.1.9	38,42 }	100	32 } 42
2.2.6	20,63	—	—	4.0.8	38,46 }		10 }
3.3.3	21,16	—	—	2.0.10	39,09	—	5
4.2.2	21,40	—	—	6.2.0	40,00	20	20
4.0.4	21,61	40	31	6.0.4	41,61	20	16

Richtiger ist vielleicht zu sagen $\alpha = 42^0 \pm 2^0$, $\beta = 55^0 \pm 3^0$. Für Hg_2Br_2 und Hg_2J_2 scheint α ein wenig kleiner als 42^0, β ein wenig größer als 55^0 zu sein.

Dies steht mit dem Verhältnis im Einklang, zu dem man kommt, wenn man die Volumenverhältnisse berücksichtigt. Um die Änderungen der Gitterdimensionen zu erklären, wollen wir annehmen, daß der Abstand zwischen zwei zusammengehörigen Hg-Atomen in den drei Verbindungen derselbe, und daß die Zunahme des Abstandes zwischen zwei Halogenatomen die doppelte von der des Abstandes zwischen Hg- und Halogenatom ist, wenn man von Hg_2Cl_2 über Hg_2Br_2 nach Hg_2J_2 geht. Dann bekommt man folgende Werte für α und β und für die Abstände der Atome (siehe Fig. 2 und Tabelle 8).

Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2. Allgemeines. Wegen der starken Doppelbrechung von Hg_2Cl_2 ist dieser Stoff besonders geeignet, um den Zusammenhang und die Übereinstimmung zwischen Kristallstruktur und optischen Eigenschaften zu prüfen. Eine vollständige Theorie der Gitteroptik ist von Max Born

Tabelle 7. Intensität der Reflexionslinien von Hg_2J_2.

$h_1 h_2 h_3$	$h_1^2+h_2^2+(a/c)^2 h_3^2$	Intensität beob.	Intensität ber.	h_1, h_2, h_3	$h_1^2+h_2^2+(a/c)^2 h_3^2$	Intensität beob.	Intensität ber.
0.0.2	1,44	—	1	4.2.4	25,77	60	49
1.1.1	2,36	—	15	5.1.1	26,36	—	3
2.0.0	4,00	100	100	3.3.5	27,02 }	40	9 } 20
1.1.3	5,25	—	—	2.0.8	27,08 }		11 }
2.0.2	5,44	—	1	3.1.7	27,67	—	1
0.0.4	5,77	30	27	4.0.6	28,99	—	1
2.2.0	8,00	60	50	5.1.3	29,25	—	—
2.2.2	9,44	—	—	2.2.8	31,08 }	80	10 } 29
2.0.4	9,77	80	65	1.1.9	31,22 }		19 }
3.1.1	10,36	10	7	4.4.0	32,00	30	13
1.1.5	11,02	50	22	4.2.6	32,99	—	1
0.0.6	12,99	—	—	4.4.2	33,44	—	—
3.1.3	13,25	—	—	5.3.1	34,36	—	2
2.2.4	13,77	50	46	5.1.5	35,02	30	14
4.0.0	16,00	30	25	3.3.7	35,67	—	—
2.0.6	16,99	—	—	6.0.0	36,00 }	20	11 } 12
4.0.2	17,44	—	—	0.0.10	36,07 }		1 }
3.3.1	18,36	—	2	5.3.3	37,25	—	—
3.1.5	19,02	50	25	6.0.2	37,44	—	—
1.1.7	19,67	—	1	4.4.4	37,77	20	17
4.2.0	20,00	40	40	4.0.8	39,08 }	100	8 } 38
2.2.6	20,99	—	1	3.1.9	39,22 }		30 }
3.3.3	21,25	—	—	6.2.0	40,00 }	30	20 } 23
4.2.2	21,44	—	—	2.0.10	40,07 }		3 }
4.0.4	21,77	40	29	6.0.4	41,77	30	15
0.0.8	23,08	—	3				

Tabelle 8.

	α	β	Abstand der Hg-Atome	Abstand zwischen Hg- und Halogenatomen	Abstand der Halogenatome
Hg_2Cl_2	42°	55°	2,54 Å	2,51 Å	3,32 Å
Hg_2Br_2	40,9°	55,7°	2,54	2,58	3,46
Hg_2J_2	39,5°	57,1°	2,54	2,68	3,67

ausgearbeitet [1]). Eine Anwendung der Theorie auf ein spezielles Problem, von Carl Hermann [2]), ist mir auch von Nutzen gewesen, besonders bei der numerischen Berechnung der Gitterpotentiale.

[1]) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, Leipzig 1915. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, in Enzyklopädie der math. Wissensch. 5, 25 (im folgenden zitiert „Enz.“).

[2]) Carl Hermann, Über natürliche optische Aktivität der regulären Kristalle $NaClO_3$ und $NaBrO_3$. ZS. f. Phys. 16, 103, 1923.

Die elementare Dispersionstheorie nimmt ungekoppelte Resonatoren an, d. h. elektrisch geladene Partikeln, die unabhängig voneinander um feste Zentren schwingen, an die sie quasielastisch gebunden sind. Durch diese Betrachtung bekommt man das bekannte Dispersionsgesetz für isotrope Körper:

$$n^2 - 1 = 4\pi \sum_k \frac{N_k\, e_k^2/m_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \tag{6}$$

N_k ist die Anzahl der Partikeln k in der Volumeneinheit, e_k und m_k ihre Ladung und Masse. Die quasielastische Kraft, die auf eine Partikel k wirkt, ist $-m_k \omega_k^2 \mathfrak{u}_k$, wo $\mathfrak{u}_k$ die Verrückung der Partikel bedeutet. $\omega = 2\pi\nu$ ist die Kreisfrequenz des Lichtes. Das Gesetz darf auch so geschrieben werden:

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi}{\varDelta} \sum_k \frac{e_k^2/m_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \tag{7}$$

$\varDelta$ ist das Volumen der Elementarzelle eines Kristalls und die Summation ist nun über alle Partikeln k dieser Zelle zu erstrecken. In einem solchen Gitter, wo die Partikeln sowohl unter gegenseitiger Einwirkung, als auch unter der Wirkung von umgebenden festen Partikeln schwingen, muß man außer den quasielastischen Kräften der Schwingungszentren auch Zusatzkräfte von diesen Partikeln berücksichtigen. Für reguläre Kristalle bekommt man wieder optische Isotropie, die anderen Kristalle werden anisotrop, und zwar tetragonale Kristalle optisch einachsig.

Voraussetzungen und Vereinfachungen. Die Eigenschwingungen teilen sich nun in ultrarote und ultraviolette. Im ersten Falle sind die Partikeln Ionen, im zweiten Elektronen. Die Mitschwingungen der Ionen spielen für sichtbares Licht gewöhnlich keine merkbare Rolle, und sie werden in dieser Arbeit nicht in Betracht gezogen.

Für die optischen Eigenschaften der Kristalle kommt es vor allem auf die Anzahl und die Verteilung der Resonanzelektronen an, d. h. solcher Elektronen, deren Eigenfrequenzen nicht zu weit von den Frequenzen des gewöhnlichen optischen Lichtes entfernt liegen.

Als erste Näherung habe ich dann folgende Annahmen gemacht:

Das Hg_2Cl_2 ist ein Ionengitter mit einfach geladenen positiven Hg-Ionen und negativen Cl-Ionen. Bei dieser heteropolaren Bindung ist wohl anzunehmen, daß die Hg-Ionen, die schon ein Elektron verloren haben, die anderen Elektronen durch ihre positive Ladung ziemlich festhalten, und daß die Resonanzelektronen, die die Hauptrolle spielen, im Cl-Ion zu suchen sind. Die Anzahl dieser sei N, und es wird angenommen, daß sie mit der gleichen quasielastischen Kraft an das Cl-Ion

gebunden sind. Diese Kraft, $-m\,\omega_v^2$, und die Anzahl N der Elektronen werden als Unbekannte in den Gleichungen mitgenommen und sind aus den Dispersionskurven zu bestimmen.

Als bewegliche Partikeln haben wir also nur diese N-fachen Resonanzelektronen zu berücksichtigen. Ihr gemeinsamer Schwerpunkt wird mit dem des Cl-Ions zusammenfallend gedacht.

Die Gitterpotentiale und ihre Ableitungen. Wir wollen jetzt zu der Untersuchung der Gitterpotentiale übergehen. Man hat mit den gemachten Voraussetzungen im ganzen 24 Partikeln zu berücksichtigen, die acht Hg-Ionen oder Kationen, die acht N-fachen Resonanzelektronen und die acht übrigbleibenden Reste der Cl-Ionen oder Anionen. Diese 24 Partikeln werden mit den Zahlen 1, 2, ..., 8 und den Indizes $\varkappa$, ε, α bezeichnet. Ihre Ladungen sind: $+e$, $-Ne$ und $-(N-1)e$.

Die Komponenten des Ortsvektors $\mathfrak{r}_k^l$ der Partikeln sind nach den früheren Angaben:

Tabelle 9. Komponenten von $\mathfrak{r}_k^l$.

$k =$	$1_\varkappa$	$2_\varkappa$	$3_\varkappa$	$4_\varkappa$	$5_\varkappa$	$6_\varkappa$	$7_\varkappa$	$8_\varkappa$
x_k^l	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
y_k^l	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
z_k^l	$u+l_3$	$u+l_3$	$\frac{1}{2}+u+l_3$	$\frac{1}{2}+u+l_3$	$-u+l_3$	$-u+l_3$	$\frac{1}{2}-u+l_3$	$\frac{1}{2}-u+l_3$
$k =$	$1_{\varepsilon,\alpha}$	$2_{\varepsilon,\alpha}$	$3_{\varepsilon,\alpha}$	$4_{\varepsilon,\alpha}$	$5_{\varepsilon,\alpha}$	$6_{\varepsilon,\alpha}$	$7_{\varepsilon,\alpha}$	$8_{\varepsilon,\alpha}$
x_k^l	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
y_k^l	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
z_k^l	$\frac{1}{2}+v+l_3$	$\frac{1}{2}+v+l_3$	$v+l_3$	$v+l_3$	$\frac{1}{2}-v+l_3$	$\frac{1}{2}-v+l_3$	$-v+l_3$	$-v+l_3$

Hieraus berechnet man leicht die Abstände zweier Teilchen voneinander [Enz. Gl. (3)]:

$$\mathfrak{r}_{kk'}^l = \mathfrak{r}_k^l - \mathfrak{r}_{k'}^0. \tag{8}$$

Die potentielle Energie zwischen zwei Teilchen $\mathfrak{r}_k^l$ und $\mathfrak{r}_{k'}^{l'}$ des Gitters sei $\varphi_{kk'}^{l-l'}$ [Enz. Gl. (8)], ihre Ableitungen zweiter Ordnung nach den Koordinaten $(\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy}$. Für die Berechnung der Dispersion und Brechung kommen in Betracht nur die Größen [Enz. Gl. [105)]:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = \mathfrak{S}_l\,(\varphi_{kk'}^l)_{xy}. \tag{9}$$

Dabei bedeutet k alle Resonanzelektronen, k' sämtliche Partikeln der Basis.

Für $k = k'$ führen wir die Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k_\varepsilon \\ x\,y \end{bmatrix}' &= \mathfrak{S}_l{}' (\varphi^l_{k_\varepsilon k_\varepsilon})_{xy} \\ \begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k_\alpha \\ x\,y \end{bmatrix}' &= \mathfrak{S}_l{}' (\varphi^l_{k_\varepsilon k_\alpha})_{xy} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Der Akzent bedeutet, daß das Glied für $l = 0$ bei der Summation nicht mitzunehmen ist.

Es ist nun leicht zu zeigen, daß wegen der Symmetrieeigenschaften des Gitters alle $\begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}$ für $x \neq y$ verschwinden.

Betrachten wir z. B. die Größe $\begin{bmatrix} 0 \\ 5_\varepsilon 7_\varkappa \\ x\,z \end{bmatrix}$. Nach Tabelle 11 hat man:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{r}^{l_1, l_2, l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa} &= \{-\tfrac{1}{2} + l_1, l_2, -v + u + l_3\}, \\ \mathfrak{r}^{1-l_1, l_2, l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa} &= \{\tfrac{1}{2} - l_1, l_2, -v + u + l_3\} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

und daher

$$\varphi^{l_1, l_2, l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa} = \varphi^{1-l_1, l_2, l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa}. \tag{12}$$

Aus (11) und (12) folgt beim Differenzieren nach x und z:

$$(\varphi^{l_1, l_2, l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa})_{xz} = -(\varphi^{1-l_1, l_2, l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa})_{xz}. \tag{13}$$

Summiert man nun über alle Zellenindizes l_1, l_2 und l_3, so werden die Glieder einander paarweise aufheben. Daher ist:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 5_\varepsilon\ 7_\varkappa \\ x\,z \end{bmatrix} = 0. \tag{14}$$

Im allgemeinen gilt, wenn $x \neq y$:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = 0, \quad \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k \\ x\,y \end{bmatrix}' = 0. \tag{15}$$

Ferner kann man zeigen, daß wegen der gewählten Numerierung der Partikeln die Relationen gelten:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k'_{\varepsilon,\alpha} \\ x\,y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ k'_\varepsilon k_{\varepsilon,\alpha} \\ x\,y \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k'_\varkappa \\ x\,y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ k'_\varepsilon k_\varkappa \\ x\,y \end{bmatrix}, \tag{16}$$

wenn $x = y$.

Tabelle 10. Komponenten von $\mathfrak{r}^l_{kk'}$.

	$k =$	1_ε	2_ε	3_ε	4_ε	5_ε	6_ε	7_ε	8_ε
$k' = 1_{\varepsilon,\alpha}$	$x^l_{kk'}$	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
	$y^l_{kk'}$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
	$z^l_{kk'}$	l_3	l_3	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-2v+l_3$	$-2v+l_3$	$-\frac{1}{2}-2v+l_3$	$-\frac{1}{2}-2v+l_3$
$2_{\varepsilon,\alpha}$	. .	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
		$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
		l_3	l_3	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-2v+l_3$	$-2v+l_3$	$-\frac{1}{2}-2v+l_3$	$-\frac{1}{2}-2v+l_3$
$3_{\varepsilon,\alpha}$	. .	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
		l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
		$\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	l_3	l_3	$\frac{1}{2}-2v+l_3$	$\frac{1}{2}-2v+l_3$	$-2v+l_3$	$-2v+l_3$
$4_{\varepsilon,\alpha}$	. .	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
		$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
		$\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	l_3	l_3	$\frac{1}{2}-2v+l_3$	$\frac{1}{2}-2v+l_3$	$-2v+l_3$	$-2v+l_3$
$5_{\varepsilon,\alpha}$	. .	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
		l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
		$2v+l_3$	$2v+l_3$	$-\frac{1}{2}+2v+l_3$	$-\frac{1}{2}+2v+l_3$	l_3	l_3	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_3$
$6_{\varepsilon,\alpha}$	. .	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
		$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
		$2v+l_3$	$2v+l_3$	$-\frac{1}{2}+2v+l_3$	$-\frac{1}{2}+2v+l_3$	l_3	l_3	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_3$
$7_{\varepsilon,\alpha}$	. .	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
		l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
		$\frac{1}{2}+2v+l_3$	$\frac{1}{2}+2v+l_3$	$2v+l_3$	$2v+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	l_3	l_3
$8_{\varepsilon,\alpha}$	. .	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
		$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
		$\frac{1}{2}+2v+l_3$	$\frac{1}{2}+2v+l_3$	$2v+l_3$	$2v+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	l_3	l_3

Tabelle 11. Komponenten von $\mathfrak{r}^{l}_{kk'}$.

$k =$	1_ε	2_ε	3_ε	4_ε	5_ε	6_ε	7_ε	8_ε
$k' = 1_\varkappa$	l_1 l_2 $\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $v-u+l_3$	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ $v-u+l_3$	l_1 l_2 $\frac{1}{2}-v-u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}-v-u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $-v-u+l_3$	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ $-v-u+l_3$
$2_\varkappa$	$-\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}+v-u+l_3$	l_1 l_2 $\frac{1}{2}+v-u+l_3$	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ $v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}-v-u+l_3$	l_1 l_2 $\frac{1}{2}-v-u+l_3$	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ $-v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $-v-u+l_3$
$3_\varkappa$	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $v-u+l_3$	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ $v-u+l_3$	l_1 l_2 $-\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $-v-u+l_3$	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ $-v-u+l_3$	l_1 l_2 $-\frac{1}{2}-v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}-v-u+l_3$
$4_\varkappa$	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ $v-u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $v-u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}+v-u+l_3$	l_1 l_2 $-\frac{1}{2}+v-u+l_3$	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ $-v-u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $-v-u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}-v-u+l_3$	l_1 l_2 $-\frac{1}{2}-v-u+l_3$
$5_\varkappa$	l_1 l_2 $\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $v+u+l_3$	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ $-v+u+l_3$	l_1 l_2 $\frac{1}{2}-v+u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}-v+u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $-v+u+l_3$	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ $-v+u+l_3$
$6_\varkappa$	$-\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}+v+u+l_3$	l_1 l_2 $\frac{1}{2}+v+u+l_3$	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ $v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ $\frac{1}{2}-v+u+l_3$	l_1 l_2 $\frac{1}{2}-v+u+l_3$	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ $-v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $-v+u+l_3$
$7_\varkappa$	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $v+u+l_3$	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ $v+u+l_3$	l_1 l_2 $-\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $-v+u+l_3$	l_1 $\frac{1}{2}+l_2$ $-v+u+l_3$	l_1 l_2 $-\frac{1}{2}-v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_1$ $\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}-v+u+l_3$
$8_\varkappa$	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ $v+u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $v+u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}+v+u+l_3$	l_1 l_2 $-\frac{1}{2}+v+u+l_3$	l_1 $-\frac{1}{2}+l_2$ $-v+u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ l_2 $-v+u+l_3$	$\frac{1}{2}+l_1$ $-\frac{1}{2}+l_2$ $-\frac{1}{2}-v+u+l_3$	l_1 l_2 $-\frac{1}{2}-v+u+l_3$

Als Beispiel geben wir:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 5_\varepsilon\, 3_\varkappa \\ x\, x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 5_\varkappa \\ x\, x \end{bmatrix}. \tag{16a}$$

Man hat nämlich:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{r}_{5_\varepsilon 3_\varkappa}^{l_1, l_2, l_3} &= \{-\tfrac{1}{2} + l_1, l_2, -v - u + l_3\}, \\ \mathfrak{r}_{3_\varepsilon 5_\varkappa}^{l_1 - 1, l_2, -l_3} &= \{-\tfrac{1}{2} + l_1, l_2, v + u - l_3\}, \end{aligned}\right\} \tag{16b}$$

woraus folgt:

$$\varphi_{5_\varepsilon 3_\varkappa}^{l_1, l_2, l_3} = \varphi_{3_\varepsilon 5_\varkappa}^{l_1 - 1, l_2, -l_3} \quad \text{und} \quad (\varphi_{5_\varepsilon 3_\varkappa}^{l_1, l_2, l_3})_{xx} = (\varphi_{3_\varepsilon 5_\varkappa}^{l_1 - 1, l_2, -l_3})_{xx} \tag{16c}$$

und durch Summation über l_1, l_2 und l_3 die Gl. (16a).

Bei der Berechnung des Potentials darf man sich somit auf die Fälle $k \leqq k'$ beschränken.

Bevor wir weitergehen, ist zu bemerken, daß die Energien $\varphi_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}^{l}$ und $\varphi_{k_\varepsilon k'_\alpha}^{l}$ sich verhalten wie $e_\varepsilon^2 : e_\varepsilon e_\alpha$. Daher ist:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon\, k'_\varepsilon \\ x\, y \end{bmatrix} : \begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon\, k'_\alpha \\ x\, y \end{bmatrix} = N^2 : -N(N-1). \tag{17}$$

Weiter gelten die Relationen (18), 18a), ... (18e).

Ganz analoge Gleichungen gelten für die $\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon\, k'_\alpha \\ x\, y \end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon\, k'_\varkappa \\ x\, y \end{bmatrix}$, wenn $x = y$. Ersetzt man k'_ε durch k'_α, so hat man statt N^2 in den Gleichungen $-N(N-1)$ zu setzen. Ersetzt man k'_ε durch $k'_\varkappa$, so sind die A_k und B_k mit C_k und D_k zu vertauschen, und man muß $-N$ statt N^2 setzen. Die ersten dieser Gleichungen für $\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon\, k'_\alpha \\ x\, y \end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon\, k'_\varkappa \\ x\, y \end{bmatrix}$ sind in den Gl. (18) angegeben.

Die 32 Größen $A'_1, A_2, \ldots, A_8, B'_1, B_2, \ldots, B_8, C_1, \ldots, C_8, D_1, \ldots, D_8$ sind dimensionslos und reine Ortsfunktionen. Daß alle Relationen (18) ... (18e) gelten, ist leicht einzusehen. Wir geben aber auch hier nur ein Beispiel, und zeigen die Richtigkeit der Gleichung [siehe Gleichung (18e)]:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 7_\varkappa \\ x\, x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 5_\varkappa \\ x\, x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 6_\varkappa \\ y\, y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 5_\varkappa \\ y\, y \end{bmatrix}. \tag{19}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}' = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}' = \cdots\cdots = \begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}' = \begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}' = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}' = \cdots\cdots = \begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}' = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_1' \\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\x\,x\end{bmatrix}' = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,1_\alpha\\x\,x\end{bmatrix}' = \cdots\cdots = \begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\x\,x\end{bmatrix}' = \begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\y\,y\end{bmatrix}' = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\alpha\\y\,y\end{bmatrix}' = \cdots\cdots = \begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\y\,y\end{bmatrix}' = -\frac{4\pi e^2 N(N-1)}{\Delta} A_1' \\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\kappa\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\kappa\\x\,x\end{bmatrix} = \cdots\cdots = \begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\kappa\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\kappa\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\kappa\\y\,y\end{bmatrix} = \cdots\cdots = \begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\kappa\\y\,y\end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2 N}{\Delta} C_1 \\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}' = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}' = \cdots\cdots = \begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}' = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_1' \\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\z\,z\end{bmatrix}' = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\alpha\\z\,z\end{bmatrix}' = \cdots\cdots = \begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\z\,z\end{bmatrix}' = -\frac{4\pi e^2 N(N-1)}{\Delta} B_1' \\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\kappa\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\kappa\\z\,z\end{bmatrix} = \cdots\cdots = \begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\kappa\\z\,z\end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2 N}{\Delta} D_1
\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_2 \\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_2
\end{aligned}\right\} \quad (18\,\text{a})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_3 \\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_4 \\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_3 \\
&\qquad 4\pi e^2 N^2 \ldots B
\end{aligned}\right\} \quad (18\,\text{b})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,5_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,6_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,7_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,5_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,6_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,7_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}A_5\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,5_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,6_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,7_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}B_5
\end{aligned}\right\}\quad(18\text{c})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,6_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,5_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,7_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,6_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,5_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,7_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}A_6\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,6_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,5_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,7_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}B_6
\end{aligned}\right\}\quad(18\text{d})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,7_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,5_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,6_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,7_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,6_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,5_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}A_7\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,7_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,5_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,6_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,7_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,6_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,5_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}A_8\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,7_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,5_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,6_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,7_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,6_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,5_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}B_7\\
&\qquad=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}B_8
\end{aligned}\right\}\quad(18\text{e})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}'=\frac{4\pi e^2N^2}{\varDelta}A_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\x\,x\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,1_\alpha\\x\,x\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\x\,x\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\y\,y\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\alpha\\y\,y\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\y\,y\end{bmatrix}'=-\frac{4\pi e^2N(N-1)}{\varDelta}A_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varkappa\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varkappa\\x\,x\end{bmatrix}=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varkappa\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varkappa\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varkappa\\y\,y\end{bmatrix}=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varkappa\\y\,y\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2N}{\varDelta}C_1\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}'=\frac{4\pi e^2N^2}{\varDelta}B_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\z\,z\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\alpha\\z\,z\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\z\,z\end{bmatrix}'=-\frac{4\pi e^2N(N-1)}{\varDelta}B_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varkappa\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varkappa\\z\,z\end{bmatrix}=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varkappa\\z\,z\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2N}{\varDelta}D_1
\end{aligned}\right\}\tag{18}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\varDelta}A_2\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\varDelta}B_2
\end{aligned}\right\}\tag{18a}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\varDelta}A_3\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\varDelta}A_4\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\varDelta}B_3
\end{aligned}\right\}\tag{18b}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_5 \\
&\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_5
\end{aligned}\right\} \quad (18\text{c})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_6 \\
&\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_6
\end{aligned}\right\} \quad (18\text{d})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_7 \\
&\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ yy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ xx \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_8 \\
&\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\, 8_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon\, 7_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\, 6_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\, 5_\varepsilon \\ zz \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_7 \\
&\qquad = \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_8
\end{aligned}\right\} \quad (18\text{e})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}'=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\x\,x\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,1_\alpha\\x\,x\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\x\,x\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\y\,y\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\alpha\\y\,y\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\y\,y\end{bmatrix}'=-\frac{4\pi e^2N(N-1)}{\Delta}A_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varkappa\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varkappa\\x\,x\end{bmatrix}=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varkappa\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varkappa\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varkappa\\y\,y\end{bmatrix}=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varkappa\\y\,y\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2N}{\Delta}C_1\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}'=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}B_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\z\,z\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\alpha\\z\,z\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\z\,z\end{bmatrix}'=-\frac{4\pi e^2N(N-1)}{\Delta}B_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varkappa\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varkappa\\z\,z\end{bmatrix}=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varkappa\\z\,z\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2N}{\Delta}D_1
\end{aligned}\right\}\quad(18)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_2\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}B_2
\end{aligned}\right\}\quad(18\,\text{a})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_3\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_4\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}B_3
\end{aligned}\right\}\quad(18\,\text{b})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,5_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,6_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,7_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,5_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,6_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,7_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}A_5\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,5_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,6_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,7_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}B_5
\end{aligned}\right\}\quad(18\text{c})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,6_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,5_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,7_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,6_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,5_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,7_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}A_6\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,6_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,5_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,7_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}B_6
\end{aligned}\right\}\quad(18\text{d})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,7_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,5_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,6_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,7_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,6_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,5_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}A_7\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,7_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,8_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,5_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,6_\varepsilon\\y\,y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,8_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,7_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,6_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,5_\varepsilon\\x\,x\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}A_8\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,7_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,5_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,6_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,8_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,7_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,6_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon\,5_\varepsilon\\z\,z\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}B_7\\
&\qquad=\frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta}B_8
\end{aligned}\right\}\quad(18\text{e})$$

Nach Tabelle 11 ist:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{r}_{1_\varepsilon 7_x}^{l_1, l_2, l_3} &= \mathfrak{r}_{3_\varepsilon 5_x}^{l_1-1, l_2, l_3} = \{-\tfrac{1}{2} + l_1, l_2, v + u + l_3\}, \\ \mathfrak{r}_{3_\varepsilon 6_x}^{l_2, l_1, l_3} &= \mathfrak{r}_{4_\varepsilon 5_x}^{l_2, l_1-1, l_3} = \{l_2, -\tfrac{1}{2} + l_1, v + u + l_3\}, \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

und folglich:

$$\varphi_{1_\varepsilon 7_x}^{l_1, l_2, l_3} = \varphi_{3_\varepsilon 5_x}^{l_1-1, l_2, l_3} = \varphi_{3_\varepsilon 6_x}^{l_2, l_1, l_3} = \varphi_{4_\varepsilon 5_x}^{l_2, l_1-1, l_3}. \tag{19b}$$

Aus (19a) und (19b) folgt beim Differenzieren:

$$(\varphi_{1_\varepsilon 7_x}^{l_1, l_2, l_3})_{xx} = (\varphi_{3_\varepsilon 5_x}^{l_1-1, l_2, l_3})_{xx} = (\varphi_{3_\varepsilon 6_x}^{l_2, l_1, l_3})_{yy} = (\varphi_{4_\varepsilon 5_x}^{l_2, l_1-1, l_3})_{yy} \tag{19c}$$

Summiert man jetzt über alle Zellenindizes l, so bekommt man Gleichung (19).

In dieser Weise kann man fortfahren und alle Relationen (18) ... (18e) verifizieren. Ihre Richtigkeit ist auch, und vielleicht am leichtesten, durch geometrische Betrachtungen einzusehen, indem man die Symmetrieeigenschaften des Gitters berücksichtigt und die Numerierung der Partikeln festhält.

Aufstellung und Vereinfachung der Bewegungsgleichungen für freie Schwingungen. Die Verrückungen der resonanzfähigen Elektronen seien $\mathfrak{u}_{k_\varepsilon}^l$, die auf sie wirkenden Kräfte $\mathfrak{K}_{k_\varepsilon}^l$. Dann lauten die Bewegungsgleichungen:

$$m_{k_\varepsilon} \ddot{\mathfrak{u}}_{k_\varepsilon}^l - \mathfrak{K}_{k_\varepsilon}^l = 0. \tag{20}$$

Um die Kräfte $\mathfrak{K}_{k_\varepsilon}^l$ zu berechnen, entwickeln wir die potentielle Energie des Gitters nach den Potenzen der Verrückungen $u_{k'_\varepsilon}^{l'}$ der Elektronen [Enz. Gl. (18), (18') (18'')]:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \cdots \tag{21}$$

Die auf die Partikel $r_{k_\varepsilon}^l$ wirkende Kraft ist [Enz. Gl. (19)]:

$$\mathfrak{K}_{k_\varepsilon}^l = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathfrak{u}_{k_\varepsilon}^l} = -\frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathfrak{u}_{k_\varepsilon}^l} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial \mathfrak{u}_{k_\varepsilon}^l}. \tag{22}$$

Das erste Glied $-\frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathfrak{u}_{k_\varepsilon}^l}$ muß hier gleich Null sein, damit jede Partikel für $\mathfrak{u}_{k_\varepsilon}^l = 0$ in der Gleichgewichtslage sei. Die Kraft $\mathfrak{K}_{k_\varepsilon}^l$ muß daher als lineare Vektorfunktion der Verrückungen $u_{k'_\varepsilon}^{l'}$ dargestellt werden können [Enz. Gl. (19')]:

$$\mathfrak{K}_{k_\varepsilon x}^l = \sum_{k'_\varepsilon} \mathop{\mathsf{S}}_{l'} \sum_y (\varphi_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}^{l-l'})_{xy} \mathfrak{u}_{k'_\varepsilon y}^{l'}. \tag{23}$$

Alle diese Glieder sind nun mit Ausnahme des Gliedes

$$\sum_y (\varphi^0_{k_\varepsilon k_\varepsilon})_{xy}\, \mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon y}$$

definiert, d. h. die x-Komponente der Kraft, die auf das Elektron wirkt, wenn es für sich allein um $\mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon}$ verschoben wird. Diese Kraft ist dieselbe, wie diejenige, welche man bekommt, wenn alle übrigen Partikeln des Gitters um $-\mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon}$ verschoben werden.

Die Wirkung des Anions auf das ihm zugehörige N-fache Elektron $\mathfrak{r}^l_{k_\varepsilon}$ setzen wir dabei als eine quasielastische Kraft an:

$$-m_{k_\varepsilon}\,\omega_v^2\,\mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon}, \tag{23 a}$$

die das Elektron mit einer Eigenfrequenz $\nu_v = \frac{\omega_v}{2\pi}$ schwingen läßt. Die von den anderen Partikeln durch die Verschiebung $-\mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon}$ ausgeübte Kraft ist durch das früher entwickelte leicht auszudrücken, und es wird:

$$\sum_y (\varphi^0_{k_\varepsilon k_\varepsilon})_{xy}\,\mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon y} = -m_{k_\varepsilon}\,\omega_v^2\,\mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon x} - \sum_y \mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon y} \sum_{k'_{\varepsilon,\alpha,\varkappa}} \mathsf{S}_{l'} (\varphi^{l-l'}_{k_\varepsilon k'})_{xy}. \tag{23 b}$$

Die ganze auf das Elektron wirkende Kraft $K^l_{k_\varepsilon}$ wird somit:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{K}_{k_\varepsilon x} = & -m_{k_\varepsilon}\,\omega_v^2\,\mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon x} - \sum_y \mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon y} \sum_{k'_{\varepsilon,\alpha,\varkappa}} \mathsf{S}_{l'} (\varphi^{l-l'}_{k_\varepsilon k'_{\varepsilon,\alpha,\varkappa}})_{xy} \\ & + \sum_{k'_\varepsilon} \mathsf{S}_{l'} \sum_y (\varphi^{l-l'}_{k_\varepsilon k'_\varepsilon})_{xy}\,\mathfrak{u}^{l'}_{k'_\varepsilon y}. \end{aligned}\right\} \tag{23 c}$$

Dabei ist für $k'_{\varepsilon,\alpha} = k_\varepsilon$ bei der Summation $l' = l$ auszuschließen.

Wir machen nun den Ansatz ebener Wellen:

$$\mathfrak{u}^l_{k_\varepsilon} = \mathfrak{U}_k\, e^{-i\omega t}\, e^{i\tau(\mathfrak{s}\mathfrak{r}^l_{k_\varepsilon})}, \qquad \tau = \frac{2\pi}{\lambda}, \tag{24}$$

oder, weil wir bei der Berechnung der Dispersion uns auf das konstante Glied in der Entwicklung von $e^{i\tau(\mathfrak{s}\mathfrak{r}^l_{k_\varepsilon})}$ beschränken können:

$$u^l_{k_\varepsilon} = \mathfrak{U}_k\, e^{-i\omega t}. \tag{24 a}$$

Führen wir dies in die Gleichung (23 c) ein, und beachten wir, daß alle $\begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}$ für $x \neq y$ gleich Null sind, so lassen sich die Bewegungsgleichungen (20), indem wir $m_{k_\varepsilon} = Nm$ setzen, folgendermaßen schreiben:

$$\left\{Nm(\omega^2 - \omega_v^2) - \sum_{k'_{\varepsilon,\alpha,\varkappa}} \begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon\,k' \\ x\,x \end{bmatrix}\right\} \mathfrak{U}_{kx} + \sum_{k'_\varepsilon} \begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon\,k' \\ x\,x \end{bmatrix} \mathfrak{U}_{k'_x} = 0. \tag{20 a}$$

Wir führen nun die Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned} A &= A_1' + A_2 + \cdots + A_8, \quad B = B_1' + B_2 + \cdots + B_8, \\ C &= C_1 + C_2 + \cdots + C_8, \quad D = D_1 + D_2 + \cdots + D_8, \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

und bekommen, indem wir die Gleichungen (18) berücksichtigen:

$$\left\{N m\,(\omega^2 - \omega_v^2) - \frac{4\pi e^2}{\varDelta}\,N(A - C)\right\}\mathfrak{U}_{k\,x} + \sum_{k_\varepsilon'}\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon\,k' \\ x\;x \end{bmatrix}\mathfrak{U}_{k_x'} = 0. \tag{20 b}$$

Dividiert man durch $\frac{4\pi e^2}{\varDelta}\,N^2$ und setzt:

$$\varOmega = \frac{m\,\varDelta\,\omega^2}{4\pi e^2 N}, \qquad \varOmega_v = \frac{m\,\varDelta\,\omega_v^2}{4\pi e^2 N}, \tag{25 a}$$

so läßt sich die erste der Gleichungen schreiben:

$$\left(\varOmega - \varOmega_v + \frac{C - A}{N}\right)\mathfrak{U}_{1x} + A_1'\mathfrak{U}_{1x} + A_2\mathfrak{U}_{2x} + \cdots + A_8\,\mathfrak{U}_{8x} = 0. \tag{20 c}$$

Wir setzen weiter:

$$\left.\begin{aligned} \varOmega - \varOmega_v + \frac{C - A}{N} + A_1' &= A_1, \\ \varOmega - \varOmega_v + \frac{D - B}{N} + B_1' &= B_1. \end{aligned}\right\} \tag{25 b}$$

Dann kann man das Koeffizientenschema der Gleichungen wie folgt aufstellen:

(20 d)

$\mathfrak{U}_{1x}$ $\mathfrak{U}_{1y}$	$\mathfrak{U}_{2x}$ $\mathfrak{U}_{2y}$	$\mathfrak{U}_{3x}$ $\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{4x}$ $\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{5x}$ $\mathfrak{U}_{5y}$	$\mathfrak{U}_{6x}$ $\mathfrak{U}_{6y}$	$\mathfrak{U}_{7x}$ $\mathfrak{U}_{8y}$	$\mathfrak{U}_{8x}$ $\mathfrak{U}_{7y}$
A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8
A_2	A_1	A_4	A_3	A_6	A_5	A_8	A_7
A_3	A_4	A_1	A_2	A_7	A_8	A_5	A_6
A_4	A_3	A_2	A_1	A_8	A_7	A_6	A_5
A_5	A_6	A_7	A_8	A_1	A_2	A_3	A_4
A_6	A_5	A_8	A_7	A_2	A_1	A_4	A_3
A_7	A_8	A_5	A_6	A_3	A_4	A_1	A_2
A_8	A_7	A_6	A_5	A_4	A_3	A_2	A_1

Dasselbe Koeffizientenschema bekommen wir für die $\mathfrak{U}_{kz}$ durch Vertauschung von allen A_k mit den B_k.

Lösung der Gleichungen. Die acht Gleichungen (20 d) für die $\mathfrak{U}_{kx}$ können in die folgenden acht Gleichungen übergeführt werden:

$$\left.\begin{aligned}
&(A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 + A_7 + A_8)\\
&\qquad(\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} + \mathfrak{U}_{5x} + \mathfrak{U}_{6x} + \mathfrak{U}_{7x} + \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 + A_2 + A_3 + A_4 - A_5 - A_6 - A_7 - A_8)\\
&\qquad(\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} - \mathfrak{U}_{5x} - \mathfrak{U}_{6x} - \mathfrak{U}_{7x} - \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 + A_2 - A_3 - A_4 + A_5 + A_6 - A_7 - A_8)\\
&\qquad(\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} + \mathfrak{U}_{5x} + \mathfrak{U}_{6x} - \mathfrak{U}_{7x} - \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 + A_2 - A_3 - A_4 - A_5 - A_6 + A_7 + A_8)\\
&\qquad(\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} - \mathfrak{U}_{5x} - \mathfrak{U}_{6x} + \mathfrak{U}_{7x} + \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 - A_2 + A_3 - A_4 + A_5 - A_6 + A_7 - A_8)\\
&\qquad(\mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} + \mathfrak{U}_{5x} - \mathfrak{U}_{6x} + \mathfrak{U}_{7x} - \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 - A_2 + A_3 - A_4 - A_5 + A_6 - A_7 + A_8)\\
&\qquad(\mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} - \mathfrak{U}_{5x} + \mathfrak{U}_{6x} - \mathfrak{U}_{7x} + \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 - A_2 - A_3 + A_4 + A_5 - A_6 - A_7 + A_8)\\
&\qquad(\mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} + \mathfrak{U}_{5x} - \mathfrak{U}_{6x} - \mathfrak{U}_{7x} + \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 - A_2 - A_3 + A_4 - A_5 + A_6 + A_7 - A_8)\\
&\qquad(\mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} - \mathfrak{U}_{5x} + \mathfrak{U}_{6x} + \mathfrak{U}_{7x} - \mathfrak{U}_{8x}) = 0.
\end{aligned}\right\}\quad(26\,\mathrm{a})$$

Für die $\mathfrak{U}_{ky}$ und die $\mathfrak{U}_{kz}$ schreiben wir nur die ersten Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
&(A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 + A_7 + A_8)\\
&\qquad(\mathfrak{U}_{1y} + \mathfrak{U}_{2y} + \mathfrak{U}_{3y} + \mathfrak{U}_{4y} + \mathfrak{U}_{5y} + \mathfrak{U}_{6y} + \mathfrak{U}_{7y} + \mathfrak{U}_{8y}) = 0,
\end{aligned}\right\}\quad(26\,\mathrm{b})$$

$$\left.\begin{aligned}
&(B_1 + B_2 + B_3 + B_4 + B_5 + B_6 + B_7 + B_8)\\
&\qquad(\mathfrak{U}_{1z} + \mathfrak{U}_{2z} + \mathfrak{U}_{3z} + \mathfrak{U}_{4z} + \mathfrak{U}_{5z} + \mathfrak{U}_{6z} + \mathfrak{U}_{7z} + \mathfrak{U}_{8z}) = 0.
\end{aligned}\right\}\quad(26\,\mathrm{c})$$

Diese 24 Gleichungen sind dann und nur dann lösbar, wenn die Determinante der Gleichungen verschwindet. Das ist gleichbedeutend mit dem Nullwerden einer der ersten Klammern. Diese Bedingung ist erfüllt für 24 Werte von Ω, wovon 8 Doppelwurzeln sind. Von Bedeutung sind nur 3, entsprechend den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 + A_7 + A_8 &= 0,\\
B_1 + B_2 + B_3 + B_4 + B_5 + B_6 + B_7 + B_8 &= 0.
\end{aligned}\right\}\quad(27)$$

Die zugehörigen Wurzeln von Ω sind dann nach (25) und (25 b)

$$\left.\begin{aligned}
\Omega_1 = \Omega_2 &= \Omega_v - \frac{(N-1)\,A + C}{N},\\
\Omega_3 &= \Omega_v - \frac{(N-1)\,B + D}{N}.
\end{aligned}\right\}\quad(28)$$

Diese drei Werte von Ω entsprechen drei Lösungen von den U_k:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I. } \mathfrak{U}_{1x} = \mathfrak{U}_{2x} = \cdots = \mathfrak{U}_{8x} = p_1, & \mathfrak{U}_{1y} = \mathfrak{U}_{2y} = \cdots = \mathfrak{U}_{8y} = 0, \\ & \mathfrak{U}_{1z} = \mathfrak{U}_{2z} = \cdots = \mathfrak{U}_{8z} = 0, \\ \text{II. } \mathfrak{U}_{1x} = \mathfrak{U}_{2x} = \cdots = \mathfrak{U}_{8x} = 0, & \mathfrak{U}_{1y} = \mathfrak{U}_{2y} = \cdots = \mathfrak{U}_{8y} = p_2, \\ & \mathfrak{U}_{1z} = \mathfrak{U}_{2z} = \cdots = \mathfrak{U}_{8z} = 0, \\ \text{III. } \mathfrak{U}_{1x} = \mathfrak{U}_{2x} = \cdots = \mathfrak{U}_{8x} = 0, & \mathfrak{U}_{1y} = \mathfrak{U}_{2y} = \cdots = \mathfrak{U}_{8y} = 0, \\ & \mathfrak{U}_{1z} = \mathfrak{U}_{2z} = \cdots = \mathfrak{U}_{8z} = p_3. \end{array}\right\} \quad (29)$$

Die anderen 21 Lösungen spielen für die Verhältnisse der Brechung gar keine Rolle, denn in diesen Fällen haben immer vier und vier der U_k entgegengesetzte Vorzeichen, und die zugehörigen Eigenmomente werden daher gleich Null.

Die drei Größen p_1, p_2, p_3 normieren wir jetzt so, daß die Bedingungen (112) der Enz. erfüllt sind. Das heißt:

$$p_1 = p_2 = p_3 = p = \frac{1}{\sqrt{8\,N m}}. \quad (29\,\text{a})$$

Die Brechungsindizes. In der Enzyklopädie ist gezeigt, wie man die Bewegungsgleichungen für erzwungene Schwingungen lösen kann, wenn die der freien Schwingungen gelöst sind. Für die Verhältnisse der Brechung gelangt man hierbei zu folgendem:

Jeder Eigenfrequenz ω_j bzw. Ω_j wird ein Vektor zugeordnet durch die Gleichung [Enz. Gl. (173)]:

$$\mathfrak{P}_j = \frac{1}{\varDelta} \sum_k e_k\, \mathfrak{a}_{kj}. \quad (30)$$

Die $\mathfrak{a}_{kj}$ sind die normierten Eigenschwingungen, und die $\mathfrak{P}_j$ nennt man Eigenmomente.

Diese sind wir imstande zu berechnen. Es wird:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_1 &= \frac{8\,N e}{\varDelta}\, p\, \mathfrak{i}_1 = \frac{e}{\varDelta} \sqrt{\frac{8\,N}{m}}\, \mathfrak{i}_1, \\ \mathfrak{P}_2 &= \frac{8\,N e}{\varDelta}\, p\, \mathfrak{i}_2 = \frac{e}{\varDelta} \sqrt{\frac{8\,N}{m}}\, \mathfrak{i}_2, \\ \mathfrak{P}_3 &= \frac{8\,N e}{\varDelta}\, p\, \mathfrak{i}_3 = \frac{e}{\varDelta} \sqrt{\frac{8\,N}{m}}\, \mathfrak{i}_3. \end{aligned}\right\} \quad (30\,\text{a})$$

Wir können nun die optischen Hauptdielektrizitätskonstanten ε und ε' berechnen [Enz. Gl. (177') und (195)]:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon - 1 &= \frac{4\pi\Delta\mathfrak{P}_1^2}{\omega_1^2-\omega^2} = \frac{4\pi e^2 N}{\Delta m}\cdot\frac{8}{\omega_1^2-\omega^2} = \frac{8}{\Omega_1-\Omega}, \\ \varepsilon' - 1 &= \frac{4\pi\Delta\mathfrak{P}_3^2}{\omega_3^2-\omega^2} = \frac{4\pi e^2 N}{\Delta m}\cdot\frac{8}{\omega_3^2-\omega^2} = \frac{8}{\Omega_3-\Omega}. \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Die entsprechenden Hauptbrechungsindizes n und n' ($n^2 = \varepsilon$, $n'^2 = \varepsilon'$) sind durch folgende Gleichungen gegeben, indem wir die Werte von Ω_1 und Ω_3 nach (28) einführen:

$$\left.\begin{aligned} n^2 - 1 &= \frac{8}{\Omega_v - \frac{(N-1)A+C}{N} - \Omega}, \\ n'^2 - 1 &= \frac{8}{\Omega_v - \frac{(N-1)B+D}{N} - \Omega}. \end{aligned}\right\} \quad (31\,a)$$

Andere Beziehungen zwischen den Potentialen. Unter dem „erregenden Potential" $\varphi_{k'}(\mathfrak{r})$ verstehen wir das Potential aller Gitterpunkte außer einem, den man als Basispunkt $\mathfrak{r}_{k'}$ wählt. Das „Selbstpotential" $\varphi_{k'}(\mathfrak{r}_{k'})$ für diesen Punkt ist der Wert des erregenden Potentials im Punkte $\mathfrak{r}_{k'}$ [Enz. Gl. (396), (396'), (429), (431)].

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{k'}(\mathfrak{r}) &= e_{k'}\,\overline{\psi}(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_{k'}) + \sum_k{}' e_k\,\psi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k), \\ \varphi_{k'}(\mathfrak{r}_{k'}) &= e_{k'}\,\overline{\psi}(0) \qquad\quad + \sum_k{}' e_k\,\psi(\mathfrak{r}_{kk'}). \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

$\psi(\mathfrak{r})$ und $\overline{\psi}(\mathfrak{r})$ sind dreifache Fouriersche Reihen des Ortes, die den Differentialgleichungen gehorchen [Enz. Gl. (418'), (430)]:

$$\nabla^2\psi = \frac{4\pi}{\Delta}, \qquad \nabla^2\overline{\psi} = \frac{4\pi}{\Delta}. \quad (33)$$

Man hat nun [Enz. Gl. (105), (433 b)]

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = e_k e_{k'}\frac{\partial^2\psi(r_{kk'})}{\partial x\,\partial y}, \qquad \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k \\ x\,y \end{bmatrix}' = e_k^2\frac{\partial^2\overline{\psi}(0)}{\partial x\,\partial y}. \quad (34)$$

Aus (33) und (34) folgt:

$$\left.\begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ y\,y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ z\,z \end{bmatrix} &= \frac{4\pi e_k e_{k'}}{\Delta}, \\ \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k \\ x\,x \end{bmatrix}' + \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k \\ y\,y \end{bmatrix}' + \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k \\ z\,z \end{bmatrix}' &= \frac{4\pi e_k^2}{\Delta}, \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

und unter Berücksichtigung der Gleichungen (18):

$$\left.\begin{array}{ll} A'_1 + A'_1 + B'_1 = 1, & C_1 + C_1 + D_1 = 1, \\ A_2 + A_2 + B_2 = 1, & C_2 + C_2 + D_2 = 1, \\ A_3 + A_4 + B_3 = 1, & C_3 + C_4 + D_3 = 1, \\ A_4 + A_3 + B_4 = 1, & C_4 + C_3 + D_4 = 1, \\ \cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\ \underline{A_8 + A_7 + B_8 = 1} & \underline{C_8 + C_7 + D_8 = 1} \\ 2A + B = 8 & 2C + D = 8 \end{array}\right\} \tag{36}$$

und es ist somit nur nötig, die zwei Größen B und D aus der Gitterstruktur zu berechnen.

Numerische Berechnung von B und D. Nach den Gleichungen (18), (25) und (34) sind:

$$\left.\begin{array}{l} B = \dfrac{\varDelta}{4\pi}\dfrac{\partial^2 \overline{\psi}(0)}{\partial z^2} + \dfrac{\varDelta}{4\pi}\sum\limits_{k_\varepsilon}{}' \dfrac{\partial^2 \psi(\mathfrak{r}_{k_\varepsilon k'_\varepsilon})}{\partial z^2}, \\ D = \qquad\qquad\quad \dfrac{\varDelta}{4\pi}\sum\limits_{k_\varepsilon} \dfrac{\partial^2 \psi(\mathfrak{r}'_{k_\varepsilon k'_\varkappa})}{\partial z^2}. \end{array}\right\} \tag{37}$$

ψ und $\overline{\psi}$ sind, wie gesagt, Fouriersche Reihen [Enz. Gl. (418), (430)]:

$$\psi = \frac{4\pi}{\varDelta}\mathop{\mathsf{S}'}_{l} \frac{e^{i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}}{|\mathfrak{q}^l|^2}, \qquad \overline{\psi} = \psi - \frac{1}{r}, \tag{38}$$

wo $\mathfrak{q}^l = 2\pi(l_1 \mathfrak{b}_1 + l_2 \mathfrak{b}_2 + l_3 \mathfrak{b}_3)$ ist. $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \mathfrak{b}_3$ sind die Grundvektoren des reziproken Gitters [Enz. Gl. (415), (416), (416')].

Diese schlecht konvergierenden Reihen lassen sich jetzt, wie Ewald gezeigt hat, in je zwei gut konvergierende Reihen umformen [Enz. Gl. (419), (427), (430'):

$$\left.\begin{array}{ll} \psi = \psi_1 + \psi_2, & \overline{\psi} = \overline{\psi}_1 + \overline{\psi}_2, \\ \psi_1 = \dfrac{4\pi}{\varDelta}\mathop{\mathsf{S}'}\limits_{l} \dfrac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}}{|\mathfrak{q}^l|^2}, & \psi_2 = \mathop{\mathsf{S}}\limits_{l} \dfrac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|} - \dfrac{\pi}{\varDelta\varepsilon^2}, \\ \overline{\psi}_1 = \psi_1 - \dfrac{F(\varepsilon r)}{r}, & \overline{\psi}_2 = \mathop{\mathsf{S}'}\limits_{l} \dfrac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|} - \dfrac{\pi}{\varDelta\varepsilon^2}. \end{array}\right\} \tag{39}$$

Dabei ist F die Gaußsche Fehlerfunktion [Enz. Gl. (426), (426')]:

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-\alpha^2} d\alpha, \qquad G(x) = 1 - F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^\infty e^{-\alpha^2} d\alpha. \tag{40}$$

Es ist nun vorteilhaft, $F(x)$ und $G(x)$ in Reihen zu entwickeln:

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \left\{1 - \frac{\alpha^2}{1} + \frac{\alpha^4}{1 \cdot 2} - \cdots \right\} d\alpha$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{1 \cdot 3} + \frac{x^5}{1 \cdot 2 \cdot 5} - \cdots \right). \tag{41}$$

Also ist:

$$\frac{F(\varepsilon r)}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\varepsilon - \frac{r^2}{1 \cdot 3} \varepsilon^3 + \frac{r^4}{1 \cdot 2 \cdot 5} \varepsilon^5 - \cdots \right),$$

und daher:

$$\frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \left(\frac{F(\varepsilon r)}{r} \right)_{r=0} = - \frac{4 \varepsilon^3}{3 \sqrt{\pi}}. \tag{42}$$

$G(x)$ kann man durch partielle Integration in die folgende Reihe überführen, wovon in der Enz. nur das erste Glied mitgenommen ist:

$$G(x) = \frac{e^{-x^2}}{x \sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{1}{2x^2} + 1 \cdot 3 \left(\frac{1}{2x^2} \right)^2 - 1 \cdot 3 \cdot 5 \left(\frac{1}{2x^2} \right)^3 \right.$$

$$\left. + 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \left(\frac{1}{2x^2} \right)^4 - \cdots \right]. \tag{43}$$

Nun ist:

$$\frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \left(\frac{G(\varepsilon r)}{r} \right) = \frac{4 \varepsilon^3}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{z^2}{r^2} e^{-\varepsilon^2 r^2} + \left(3 \frac{z^2}{r^2} - 1 \right) \left(\frac{e^{-\varepsilon^2 r^2}}{2 \varepsilon^2 r^2} + \frac{G(\varepsilon r) \sqrt{\pi}}{4 \varepsilon^3 r^3} \right) \right]. \tag{44}$$

Führt man in diesen Ausdruck die Reihenentwicklung für $G(\varepsilon r)$ ein, so bekommt man:

$$\frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \left(\frac{G(\varepsilon r)}{r} \right) = \frac{4 \varepsilon^3}{\sqrt{\pi}} [\gamma^2 + (3\gamma^2 - 1)(\eta + \eta^2 - \eta^3$$

$$+ 1 \cdot 3 \eta^4 - 1 \cdot 3 \cdot 5 \eta^5 + 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \eta^6 - \cdots)] e^{-\varepsilon^2 r^2}, \tag{44a}$$

wo

$$\eta = \frac{1}{2 \varepsilon^2 r^2} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{z}{r}$$

sind.

Beim Differenzieren von ψ_1 nach z bekommen wir:

$$\frac{\partial^2 \psi(\mathfrak{r}_{kk'})}{\partial z^2} = - \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{(\mathfrak{q}_z^l)^2}{|\mathfrak{q}^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2} |\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})}. \tag{45}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}'=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\xx\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,1_\alpha\\xx\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\xx\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\yy\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\alpha\\yy\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\yy\end{bmatrix}'=-\frac{4\pi e^2N(N-1)}{\Delta}A_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varkappa\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varkappa\\xx\end{bmatrix}=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varkappa\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varkappa\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varkappa\\yy\end{bmatrix}=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varkappa\\yy\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2N}{\Delta}C_1\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}'=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}B_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\alpha\\zz\end{bmatrix}'=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\alpha\\zz\end{bmatrix}'=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\alpha\\zz\end{bmatrix}'=-\frac{4\pi e^2N(N-1)}{\Delta}B_1'\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,1_\varkappa\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,2_\varkappa\\zz\end{bmatrix}=\cdots\cdots=\begin{bmatrix}0\\8_\varepsilon\,8_\varkappa\\zz\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2N}{\Delta}D_1
\end{aligned}\right\}\quad(18)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_2\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,2_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon\,4_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,6_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\7_\varepsilon\,8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}B_2
\end{aligned}\right\}\quad(18\,\mathrm{a})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_3\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_4\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,3_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,4_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,7_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon\,4_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon\,3_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\5_\varepsilon\,8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\6_\varepsilon\,7_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2N^2}{\Delta}B_3
\end{aligned}\right\}\quad(18\,\mathrm{b})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 5_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 6_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 7_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 5_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 6_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 7_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\varDelta}A_5\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 5_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 6_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 7_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\varDelta}B_5
\end{aligned}\right\}\quad(18\text{c})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 6_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 5_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 7_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 6_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 5_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 7_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\varDelta}A_6\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 6_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 5_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 7_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\varDelta}B_6
\end{aligned}\right\}\quad(18\text{d})$$

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 7_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 5_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 6_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 7_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 6_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 5_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\varDelta}A_7\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 7_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 8_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 5_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 6_\varepsilon\\yy\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 8_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 7_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 6_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 5_\varepsilon\\xx\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\varDelta}A_8\\
&\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 7_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 5_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 6_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\1_\varepsilon 8_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2_\varepsilon 7_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\3_\varepsilon 6_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\4_\varepsilon 5_\varepsilon\\zz\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2 N^2}{\varDelta}B_7\\
&\qquad=\frac{4\pi e^2 N^2}{\varDelta}B_8
\end{aligned}\right\}\quad(18\text{e})$$

Entsprechend der Aufspaltung von ψ und $\bar{\psi}$ setzen wir nun $B = B^{(1)} + B^{(2)}$ und $D = D^{(1)} + D^{(2)}$ und bekommen nach (37) und (29):

$$\left.\begin{aligned} B^{(1)} &= -\mathfrak{S}_l{}' \frac{(\mathfrak{q}_z^l)^2}{|\mathfrak{q}^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2} \sum_{k_\varepsilon} e^{i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{k_\varepsilon k'_\varepsilon})} - \frac{\Delta\varepsilon^3}{3\pi^{3/2}}, \\ D^{(1)} &= -\mathfrak{S}_l{}' \frac{(\mathfrak{q}_z^l)^2}{|\mathfrak{q}^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2} \sum_{k_\varepsilon} e^{i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{k_\varepsilon k'_\varkappa})}. \end{aligned}\right\} \quad (46)$$

$$\left.\begin{aligned} B^{(2)} &= \frac{\Delta\varepsilon^3}{\pi^{3/2}} \sum_{(\mathfrak{r}^l_{k_\varepsilon k'_\varepsilon})}{}' \left[\gamma^2 + (3\gamma^2 - 1)\left(\eta + \eta^2 - \frac{\eta^3}{1} + \frac{\eta^4}{1.3} - \cdots\right)\right] e^{-\varepsilon^2 |\mathfrak{r}^l_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}|^2}, \\ D^{(2)} &= \frac{\Delta\varepsilon^3}{\pi^{3/2}} \sum_{(\mathfrak{r}^l_{k_\varepsilon k'_\varkappa})} \left[\gamma^2 + (3\gamma^2 - 1)\left(\eta^2 + \eta^2 - \frac{\eta^3}{1} + \frac{\eta^4}{1.3} - \cdots\right)\right] e^{-\varepsilon^2 |\mathfrak{r}^l_{k_\varepsilon k'_\varkappa}|^2}. \end{aligned}\right\} \quad (46\text{a})$$

Hier ist im letzten Ausdruck für $D^{(2)}$ die Summation über alle k und alle l, d. h. über alle $r^l_{k_\varepsilon k'_\varkappa}$ bei festgehaltenem $k'_\varkappa$ zu erstrecken, im ersten Ausdruck für $B^{(2)}$ über alle $r^l_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}$ mit Ausnahme von $r^l_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} = 0$.

Um nun B und D als Funktionen der Gitterparameter α und β zu erhalten, verfahren wir in folgender Weise: Wir wählen $k'_\varepsilon = 1_\varepsilon$ und summieren über das ihm zugehörige flächenzentrierte Gitter, das heißt 1_ε, 2_ε, 3_ε, 4_ε. Diese Summe ist unabhängig von den Parameterverschiebungen. Wir nennen sie $W'(0)$ und haben [siehe Gleichung (18), (18a), (18b)]:

$$W'(0) = B'_1 + B_2 + B_3 + B_4. \quad (47)$$

Sodann summieren wir über das andere flächenzentrierte Gitter 5_ε, 6_ε, 7_ε, 8_ε und nennen diese Summe, die nur von der relativen Verschiebung 2_β der zwei flächenzentrierten Gitter abhängt, $W'(2\beta)$, wo also:

$$W'(2\beta) = B_5 + B_6 + B_7 + B_8 \quad (47\text{a})$$

ist.

In gleicher Weise setzen wir $k'_\varkappa = 1_\varkappa$ und summieren partiell über die zwei flächenzentrierten Elektronengitter. Die gegenseitigen Verschiebungen der Gitter sind nun $180^0 + \alpha - \beta$ und $180^0 - \alpha - \beta$, und wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} W'(180 + \alpha - \beta) &= D_1 + D_2 + D_3 + D_4, \\ W'(180 - \alpha - \beta) &= D_5 + D_6 + D_7 + D_8. \end{aligned}\right\} \quad (47\text{b})$$

Die Größen B und D drücken sich also mit Hilfe dieser Funktion $W(\xi)$ so aus:

$$\left.\begin{aligned} B &= W'(0) + W(2\beta), \\ D &= W(180 + \alpha - \beta) + W(180 - \alpha - \beta). \end{aligned}\right\} \qquad (48)$$

Die einzige Vereinfachung bei meiner Berechnung ist, daß ich das Achsenverhältnis c/a gleich $\sqrt{3} = 1{,}732$ gesetzt habe. Das kristallanalytisch bestimmte ist, wie Tabelle 1 zeigt, ein wenig kleiner, die kristallographisch bestimmten ein wenig größer. Der dadurch gemachte Fehler ist sicher sehr klein, die Berechnung wird aber bedeutend erleichtert.

In den Ausdrücken für $B^{(1)}$ und $D^{(1)}$ Gleichung (46) werden die Summen $\sum_{k_\xi} e^{i(q^l r_{k_\xi k'_\xi})}$ und $\sum_{k_\xi} e^{i(q^l r_{k_\xi k'_\chi})}$ gleich Null für gemischte Zahlen l_1, l_2, l_3. Ungemischte Zahlen l_1, l_2, l_3 geben dem Strukturfaktor ähnliche Ausdrücke. Daher ist nur über solche l zu summieren. Wegen dieser Vereinfachung ist es vorteilhaft, ε verhältnismäßig groß zu wählen, um die Reihen $B^{(2)}$ und $D^{(2)}$ stark konvergierend zu machen. Setzt man z. B. $\varepsilon = \frac{2\sqrt{\pi}}{a}$, so sind die Reihen $B^{(1)}$ und $D^{(1)}$ noch gut konvergent, während man sich für die Reihen $B^{(2)}$ und $D^{(2)}$ auf ein paar der ersten Glieder beschränken darf.

Die Berechnungen von $W'(0)$ und $W(\xi)$ gaben nun folgende Resultate:

$$W'(0) = 0{,}4235. \qquad (49)$$

$\xi =$	75°	90°	105°	120°	150°	165°	180°
$W(\xi) =$	7,3109	4,8706	3,3058	1,9717	– 0,8418	– 1,9535	– 2,3880

Die Gestalt dieser Funktion $W(\xi)$ ist in dem Diagramm, Fig. 6, dargestellt.

Für die Zwischenräume kann man die Funktion hinreichend genau darstellen, indem man durch drei aufeinanderfolgende Punkte der Kurve Parabeln legt. Es ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} 75^0 < \xi < 90^0 \quad W(\xi) &= 4{,}8706 + 0{,}13351\,(90 - \xi) \\ &\quad + 0{,}001964\,(90 - \xi)^2, \\ 90^0 < \xi < 120^0 \quad W(\xi) &= 3{,}3058 + 0{,}09663\,(105 - \xi) \\ &\quad + 0{,}000513\,(105 - \xi)^2, \\ 165^0 < \xi < 180^0 \quad W(\xi) &= -2{,}3880 + 0{,}001931\,(180 - \xi)^2. \end{aligned}\right\} \qquad (50)$$

Numerische Berechnung der Brechungsindizes. In den Formeln (31 b) haben wir noch zwei Größen N und Ω_v zu bestimmen.

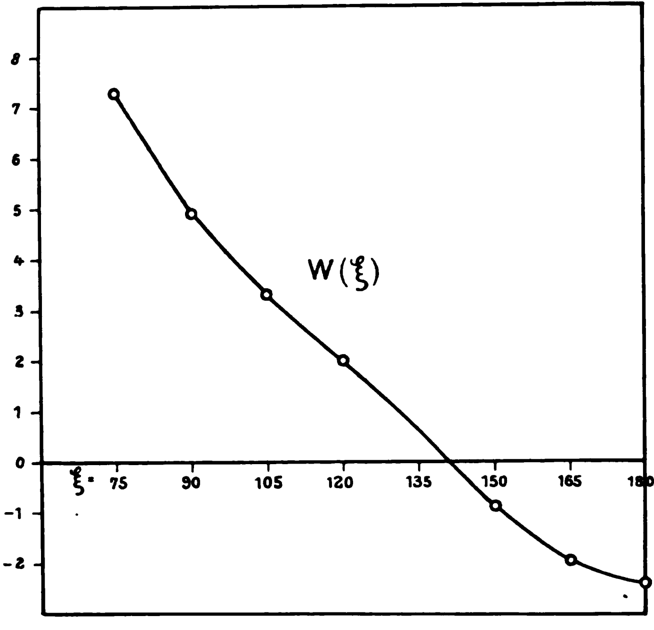


Fig. 6.

Ω ist nämlich von N nach der Gleichung (25a) abhängig. Führen wir statt ω die Wellenlänge im Vakuum $\lambda_0 = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi c}{\omega}$ ein, so bekommen wir:

$$\Omega = \frac{\pi m \Delta c^2}{e^2 N \lambda_0^2} = 48{,}24 \,.\, 10^{-10} \cdot \frac{1}{N \lambda_0^2} \cdot \tag{51}$$

N läßt sich nun bestimmen durch die Forderung, daß n mit dem experimentellen Wert für zwei Spektrallinien, z. B. Li und Tl, zusammenfallen soll. Man bekommt dann:

$$N = 4{,}68.$$

Dasselbe Verfahren für n' liefert:

$$N = 4.71.$$

Man bekommt also für N keine ganze Zahl. Dies muß dahin gedeutet werden, daß nicht alle Resonanzelektronen mit derselben quasielastischen Kraft gebunden sind. Als erste Näherung habe ich dies

jedoch angenommen und $N = 5$ gesetzt. Die richtige Größe der Doppelbrechung bekommt man nun, wie ich in einer früheren Mitteilung[1]) angegeben habe, wenn man die Parameter wählt: $\alpha = 45^0$, $\beta = 54{,}30^0$. Da der Wert $\alpha = 42^0$ nach den Röntgenaufnahmen richtiger scheint, so habe ich jetzt mit diesem Wert gerechnet. Dann ist der andere Parameter scharf zu fixieren. Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei $\beta = 52{,}70^0$. Dann ist nach (48) und (50):

$$\left.\begin{aligned} B &= W'(0) + W(105{,}4) = 3{,}6909, \\ D &= W(169{,}3) + W(85{,}3) = 3{,}3749, \\ \frac{(N-1)B + D}{N} &= \frac{4B + D}{5} = 3{,}6277, \\ \frac{(N-1)A + C}{N} &= \frac{4A + C}{5} = 2{,}1861, \end{aligned}\right\} \tag{48a}$$

und also nach (31a):

$$\left.\begin{aligned} n^2 - 1 &= \frac{8}{\Omega_v - 2{,}1861 - \Omega}, \\ n'^2 - 1 &= \frac{8}{\Omega_v - 3{,}6277 - \Omega}. \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

Das beste Resultat ergibt sich bei $\Omega_v = 5{,}2227$. Die Tabelle 12 verzeichnet die Werte von Ω für Li-, Na- und Tl-Licht, und die Tabelle 13 die berechneten und beobachteten Werte von n und n' für diese Spektrallinien.

Tabelle 12.

Linie	$\lambda_0\, 10^8$	$\Omega = 48{,}24 \cdot 10^{-10} \frac{1}{5\lambda_0^2}$
Li . . .	6708	0,2144
Na(D_2) .	5890	0,2781
Tl . . .	5350	0,3371

Tabelle 13.

Linie	n		n'	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
Li	1,9582	1,9556	2,6066	2,6006
Na . . .	1,9749	1,9733	2,6599	2,6559
Tl	1,9908	1,9908	2,7129	2,7129

[1]) Phys. ZS. **26**, 22, 1925.

Zweite Näherung. Wie man aus der Tabelle 13 ersieht, ist es gelungen, durch geeignete Wahl des Cl-Parameters β die richtige Größe der Doppelbrechung für eine einzelne Spektrallinie (Tl) zu berechnen. Der Anstieg der Dispersionskurven mit der Frequenz ist jedoch nicht ganz der richtige. Die Dispersion entspricht der Zahl 4,7 der Resonanzelektronen, nicht 5, wie bei der Rechnung angenommen wurde. Um nun auch in dieser Hinsicht Übereinstimmung zu erreichen, habe ich folgende Annahme gemacht. Die Zahl der Resonanzelektronen sei 5. Vier von diesen sind an das Cl-Ion mit derselben quasielastischen Kraft gebunden. Das fünfte Elektron muß bedeutend fester gebunden sein. In der früher erwähnten Mitteilung war auch dies Elektron als an das Cl-Ion gebunden gedacht. Hier habe ich angenommen, daß es dem Hg-Ion gehört. In Wirklichkeit lassen sich aus der Atomstruktur Gründe für eine solche Annahme anführen.

Ich werde hier nicht alle nötigen Rechnungen durchführen. Wir haben ja nun im ganzen in der Elementarzelle 16 schwingungsfähige Partikeln statt 8 zu berücksichtigen, und bekommen daher 48 Gleichungen, die zu lösen sind. Von den 48 Lösungen dieser Gleichungen sind nur 6 von Bedeutung, denn wie früher entsprechen die anderen 42 Lösungen Eigenschwingungen in entgegengesetzten Richtungen von je zwei Hälften der Partikeln. Wir nennen wie früher die Amplituden der vierfachen Elektronen im Cl-Ion $\mathfrak{u}_k$, die der einfachen Elektronen im Hg-Ion $\mathfrak{v}_k$. Für die in Betracht kommenden Eigenschwingungen können wir setzen:

$$\mathfrak{U}_1 = \mathfrak{U}_2 = \cdots = \mathfrak{U}_k = \cdots = \mathfrak{U}_8,$$
$$\mathfrak{V}_1 = \mathfrak{V}_2 = \cdots = \mathfrak{V}_k = \cdots = \mathfrak{V}_8.$$

Wir führen nun die neuen Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned}\sum_k \begin{bmatrix} 0 \\ k_x k'_x \\ x\,x \end{bmatrix} &= \frac{4\pi e^2}{\Delta} E, \\ \sum_k \begin{bmatrix} 0 \\ k_x k'_x \\ z\,z \end{bmatrix} &= \frac{4\pi e^2}{\Delta} F. \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

Für die Größen E und F gelten die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} 2E + F &= 8, \\ F &= W'(0) + W'(2\alpha). \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Für die Bestimmung von $\mathfrak{U}_k$ und $\mathfrak{V}_k$ bekommen wir die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \left(\Omega - \Omega_{v1} + \frac{3A + C}{5}\right)\mathfrak{U}_{kx} + \frac{C}{5}\,\mathfrak{V}_{kx} = 0, \\ \left(\Omega - \Omega_{v2} + \frac{2E - C}{5}\right)\mathfrak{V}_{kx} + \frac{4C}{5}\,\mathfrak{U}_{kx} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\Omega - \Omega_{v1} + \frac{3B + D}{5}\right)\mathfrak{U}_{kz} + \frac{D}{5}\,\mathfrak{V}_{kz} = 0, \\ \left(\Omega - \Omega_{v2} + \frac{2F - D}{5}\right)\mathfrak{V}_{kz} + \frac{4D}{5}\,\mathfrak{U}_{kz} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{55a}$$

und dieselben Gleichungen wie (55) für $\mathfrak{u}_{ky}$ und $\mathfrak{v}_{ky}$. Ω_{v1} und Ω_{v2} repräsentieren die quasielastischen Kräfte der Resonanzelektronen im Cl- bzw. Hg-Ion und sind durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \Omega_{v1} = \frac{\Delta\, m\, \omega_{v1}^2}{4\pi e^2 . 5}, \\ \Omega_{v2} = \frac{\Delta\, m\, \omega_{v2}^2}{4\pi e^2 . 5} \end{aligned}\right\} \tag{55b}$$

gegeben, wo $-4\, m\, \omega_{v1}^2$ und $-m\, \omega_{v2}^2$ die quasielastischen Kräfte der Resonanzelektronen im Cl- bzw. Hg-Ion sind.

Die Gleichungen (55) für $\mathfrak{u}_{kx}$ und $\mathfrak{v}_{kx}$ sind lösbar, wenn die Determinante verschwindet. Das ist der Fall für zwei Werte von Ω, die wir Ω_1 und Ω_2 nennen. Wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \Omega - \Omega_{v1} + \frac{3A + C}{5} = \alpha, \\ \Omega - \Omega_{v2} + \frac{2E - C}{5} = \alpha - \beta. \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

(Die Einführung von α und β wird wohl hier zu keiner Verwechslung mit den Gitterparametern α und β Anlaß geben.)

Das Verschwinden der Determinante liefert die Gleichung

$$\alpha^2 - \beta\alpha - \frac{4C^2}{25} = 0. \tag{57}$$

Die Lösungen dieser Gleichungen nennen wir α_1 und α_2. Sie sind verbunden durch die Gleichung:

$$\alpha_1\alpha_2 = -\frac{4C^2}{25}. \tag{58}$$

Die entsprechenden Werte von Ω sind:

$$\left.\begin{aligned} \Omega_1 = \Omega_{v1} - \frac{3A + C}{5} + \alpha_1, \\ \Omega_2 = \Omega_{v1} - \frac{3A + C}{5} + \alpha_2. \end{aligned}\right\} \tag{59}$$

Setzen wir nun diese Werte von Ω in die erste der Gleichungen (55) ein, und nennen wir die normierten Eigenlösungen $\mathfrak{U}_{kx} = p$ und $\mathfrak{V}_{kx} = q$, so bekommen wir die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & \alpha_1 p_1 + \frac{C}{5} q_1 = 0, \quad \text{wenn} \quad \Omega = \Omega_1 \\ \text{und} & \\ \text{II.} & \alpha_2 p_2 + \frac{C}{5} q_2 = 0, \quad \text{wenn} \quad \Omega = \Omega_2 \end{array}\right\} \tag{60}$$

oder indem wir setzen:

$$k = -\frac{5\,\alpha_1}{2\,C} = \frac{2\,C}{5\,\alpha_2}, \tag{58a}$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & 2\,k p_1 - q_1 = 0, \\ \text{II.} & 2\,p_2 + k\,q_2 = 0. \end{array}\right\} \tag{60a}$$

Die Gleichungen (60 a) und gleichzeitig die Normierungsgleichungen [Enz. Gl. (112)] erfüllen wir, indem wir setzen:

$$\left.\begin{array}{ll} p_1 = \frac{1}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}, & q_1 = \frac{2\,k}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}, \\ p_2 = \frac{-k}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}, & q_2 = \frac{2}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}. \end{array}\right\} \tag{61}$$

Die zugehörigen Eigenmomente werden [Enz. Gl. (173)]:

$$\left.\begin{array}{l} \mathfrak{L}_1 = \frac{8\,e}{\Delta} \frac{4+2\,k}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}, \\ \mathfrak{L}_2 = \frac{8\,e}{\Delta} \frac{2-4\,k}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}. \end{array}\right\} \tag{62}$$

Der Brechungsindex n bestimmt sich nun durch die Gleichung [Enz. Gl. (177')]:

$$n^2 - 1 = \frac{4\,\pi\,\Delta\,\mathfrak{L}_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{4\,\pi\,\Delta\,\mathfrak{L}_2^2}{\omega_2^2 - \omega^2}, \tag{63}$$

welche mit den früheren Abkürzungen in die folgende übergeht:

$$n^2 - 1 = \frac{\frac{32}{5} \frac{\left(1 + \frac{k}{2}\right)^2}{1+k^2}}{\Omega_1 - \Omega} + \frac{\frac{8}{5} \frac{(1-2\,k^2)}{1+k^2}}{\Omega_2 - \Omega} \tag{63a}$$

und weiter, unter Berücksichtigung von (59) und durch einiges Umrechnen, sich schreiben läßt:

$$n^2 - 1 = \frac{8 - \frac{8}{5} \frac{(1-2\,k)^2}{1+k^2}}{\Omega_{v1} - \frac{3\,A + C}{5} + \alpha_1 - \Omega} + \frac{\frac{8}{5} \frac{(1-2\,k)^2}{1+k^2}}{\Omega_{v2} - \frac{3\,A + C}{5} + \alpha_2 - \Omega}. \tag{63b}$$

Die Gleichung für n' bekommt man, wenn man in dieser Gleichung A, C, α_1, α_2, k durch B, D, α_1', α_2', k' ersetzt. Die drei letzten Größen bestimmen sich aus den (56), (57), (58a) analogen Gleichungen.

α_1, α_2, k, α_1', α_2', k' sind Funktionen der Differenz $\Omega_{v2} - \Omega_{v1}$ und der Gitterpotentiale B, D, F. Eine grobe Näherungsrechnung zeigt, daß n' ungefähr die richtige Abhängigkeit von der Wellenlänge bekommt, wenn man $k' = 0{,}18$ setzt. Um die richtige Größe der Doppelbrechung beizubehalten, ist dann eine kleine Abänderung des Cl-Parameters β nötig. Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei $\beta = 52{,}50^0$.

Die Gitterpotentiale werden dann:

$$\left.\begin{aligned} B &= W(0) + W(105) &&= 3{,}7293, \\ D &= W(169{,}5) + W(85{,}5) &&= 3{,}3361, \\ F &= W(0) + W(84) &&= 6{,}1659. \end{aligned}\right\} \qquad (64)$$

Um den Wert $k' = 0{,}18$ zu erhalten, müssen wir zugleich setzen:

$$\Omega_{v2} - \Omega_{v1} = 6{,}1045. \qquad (65)$$

Dann wird:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= -0{,}1084, & \alpha_1' &= -0{,}2402, \\ \alpha_2 &= 8{,}0234, & \alpha_2' &= 7{,}4136, \\ k &= 0{,}1162, & k' &= 0{,}18 \end{aligned}\right\} \qquad (66)$$

und die Dispersionsgleichungen lassen sich schreiben:

$$\left.\begin{aligned} n^2 - 1 &= \frac{7{,}0699}{\Omega_{v1} - 1{,}8560 - \Omega} + \frac{0{,}9301}{\Omega_{v1} + 6{,}2758 - \Omega}, \\ n'^2 - 1 &= \frac{7{,}3652}{\Omega_{v1} - 3{,}1450 - \Omega} + \frac{0{,}6348}{\Omega_{v1} + 4{,}5088 - \Omega}. \end{aligned}\right\} \qquad (67)$$

Die beste Übereinstimmung ergibt sich, wenn man

$$\Omega_{v1} = 4{,}6532$$

setzt. Dann ist nach (65)

$$\Omega_{v2} = 10{,}7577. \qquad (68)$$

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 13 aufgeführt. Die berechneten Werte der Brechungsindizes schließen sich nahe an die beobachteten an und liegen sicher innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

Linie	n		n'	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
Li	1,9555	1,9556	2,6007	2,6006
Na	1,9732	1,9733	2,6568	2,6559
Tl	1,9904	1,9908	2,7130	2,7129

Es wäre natürlich von großem Interesse, wenn die Messungen der Brechungsindizes von Hg_2Cl_2 weiter gegen den violetten und ultravioletten Teil des Spektrums ausgedehnt wären. Man könnte dann sehen. wie weit meine Formeln ausreichen, um die Verhältnisse der Brechung in ihrer vollen Ausdehnung richtig wiederzugeben.

Man muß erstaunen über die starke Abhängigkeit der Doppelbrechung von dem Cl-Parameter β, d. h. der Lage der Atome, die die Hauptmasse der Dispersionselektronen tragen. Die Doppelbrechung fordert also für diese Atome eine weit genauere Parameterangabe, als man sie durch Röntgenanalyse erreichen kann. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß man mit Hilfe der Doppelbrechung viele tetragonale und hexagonale Kristallstrukturen kontrollieren und die Parameterbestimmungen verbessern kann, vorausgesetzt, daß die Strukturangaben in ihren Hauptzügen richtig sind.

Zusammenfassung.

1. Das Gitter von Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 und Hg_2J_2 ist gefunden. Es enthält zwei flächenzentrierte Hg-Gitter und zwei flächenzentrierte Halogengitter, die unter Beibehaltung der ditetragonal-bipyramidalen Symmetrie längs der tetragonalen Achse gegeneinander verschoben sind.

2. Die Doppelbrechung ist auf Grund der gefundenen Struktur berechnet und stimmt mit der beobachteten überein, wenn man annimmt, daß die meisten Resonanzelektronen dem negativen Cl-Ion angehören.

3. Die Doppelbrechung ist von den Verschiebungen der Atome im Gitter stark abhängig und erlaubt daher eine sehr genaue Parameterbestimmung.

Diese Arbeit ist im Physikalischen Institut in Oslo ausgeführt. Dabei hat mich Herr Prof. L. Vegard in vorzüglicher Weise unterstützt, indem er die nötige Apparatur zu meiner Verfügung gestellt und die Arbeit mit großem Interesse verfolgt hat. Ich nehme daher gern die Gelegenheit wahr, ihm meinen besten Dank auszusprechen. Auch bin ich dem Nansenfond, der mich durch Bewilligung von Geldmitteln unterstützt hat, zu Dank verpflichtet.

Oslo, Physikalisches Institut, März 1926.



Die Intensitätsverhältnisse der $(2s - 2p)$-Kombinationen des Neonspektrums unter verschiedenen Anregungsbedingungen.

Von **H. B. Dorgelo** und **W. de Groot** in Eindhoven.

(Eingegangen am 21. März 1926.)

Die früher an einer Säulenentladung gemessenen Intensitätsverhältnisse der $(2s - 2p)$-Kombinationen des Neons werden besprochen. Dieselben Kombinationen wurden unter verschiedenen Anregungsbedingungen (Säule, Glimmlicht, Elektronenstoß 23,5 Volt, Resonanzlicht) gemessen. Es zeigte sich, daß das Verhältnis der Intensitäten $(2s_x - 2p_k) : (2s_y - 2p_k) : (2s_z - 2p_k) \ldots$ für jedes k unter allen untersuchten Bedingungen gleich, das Verhältnis $(2s_m - 2p_x) : (2s_m - 2p_y) : (2s_m - 2p_z) \ldots$ dagegen in jedem Falle anders war.

§ 1. Vor einigen Monaten hat der eine von uns [1]) die Intensitätsverhältnisse im Spektrum der positiven Säule in Neon gemessen und auf das Erfülltsein einer gewissen komplizierten Summenregel hingewiesen. Nachher hat R. de L. Kronig [2]) eine Formel für die Intensitätsverhältnisse der Multipletts höherer Stufe abgeleitet und gezeigt, daß zwischen den nach dieser Formel berechneten und den beobachteten Werten eine gute Übereinstimmung besteht.

Kronig läßt die Interkombinationslinien außer Betracht. Sein Befund deckt sich somit nicht ganz mit der obengenannten empirischen Regel. Wir wenden uns weiter dem Kronigschen Befund zu: hierbei sollte man sich über die gute Übereinstimmung nicht nur deshalb wundern, weil die $2s - 2p$-Kombinationen des Neons nicht den zwei Bedingungen genügen, die bei der Ableitung der theoretischen Formel vorausgesetzt wurden, nämlich:

1. $\Delta\nu \ll \nu$, d. h. die Multiplettaufspaltung soll klein sein gegen die mittlere Frequenz der Linien;
2. $\omega_L \gg \omega_J$, d. h. die Frequenzunterschiede, die verschiedenen Werten von J bei konstantem L entsprechen, sollten klein sein gegenüber den Frequenzunterschieden, die verschiedenen L-Werten entsprechen,

---

[1]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.
[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **33**, 261, 1925.

sondern auch, weil bei der Ableitung der Formel eine weitere Voraussetzung gemacht wurde:

3. Die Verteilung der Atome auf die verschiedenen Zustände eines Termmultipletts soll proportional den statistischen Gewichten dieser Zustände sein.

Es ist ja schwer einzusehen, warum diese letzte Bedingung in der Säulenentladung gerade erfüllt sein sollte. So wurde z. B. als sicher festgestellt, daß die relative Intensität der gelben Neonlinie 5852 ($2 s_2 - 2 p_1$) in einer Säulenentladung in Neon bei niedrigem Druck erheblich größer ist als im mitgeteilten Falle, so daß wir hier schon sicher einen Fall vor uns haben, in dem die theoretische Formel nicht erfüllt ist.

Ein extremes Beispiel einer Entladung, die der Voraussetzung 3 nicht genügt, haben wir in der Anregung durch Elektronen konstanter Geschwindigkeit. Man kann diese Geschwindigkeit ja so wählen, daß ein Teil der Linien aus dem Spektrum herausfällt [1]). Wir sehen uns daher genötigt, es als einen Zufall zu betrachten, daß die Intensitätsverhältnisse in der Säulenentladung sich so eng an die dritte Voraussetzung Kronigs anschließen.

§ 2. Es lag nahe, die Intensitätsverhältnisse in anderen Fällen zu untersuchen und mit denen in der Säule zu vergleichen. Dabei wird man sich unmittelbar die folgende Frage stellen: Was werden die unter verschiedenen Anregungsbedingungen auftretenden Spektren gemeinsam haben? Die am nächsten liegende Erwartung war unseres Erachtens diese: Unter allen Umständen werden die durch Kombination von einem bestimmten p-Niveau mit verschiedenen s-Niveaus entstehenden Linien, ungeachtet der Art der Anregung, untereinander die gleiche relative Intensität aufweisen. Die hierunter mitgeteilten Messungsergebnisse zeigen, inwieweit diese Erwartung bestätigt gefunden wurde. Die untersuchten Lichtquellen waren: 1. Negatives Glimmlicht. 2. Durch Elektronen konstanter Geschwindigkeit angeregtes Licht. 3. Resonanzlicht [2]).

Die Intensitäten wurden in jedem Falle mit denen der Säule verglichen. Wegen der geringen Intensität der Linien war es nicht immer möglich, die Genauigkeit zu erreichen, die sonst bei photographischen Intensitätsbestimmungen erreicht werden kann.

---

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **22**, 18, 1924.
[2]) W. de Groot, Naturwissensch. **14**, 104, 1926; Physica **6**, 53, 1926.

Wir lassen der Mitteilung unserer Beobachtungen eine Wiederholung der in der Säule gemessenen Intensitäten[1]) vorangehen.

Tabelle 1 gibt für jede Kombination die Wellenlänge und darunter die gemessene Intensität, wobei die Intensität der Linie 6402 $(2s_5 - 2p_9)$ willkürlich gleich 100 gesetzt wurde.

Tabelle 1.

$\frac{I}{I_{6402}} \cdot 100$ in der Säule.

	s_2	s_3	s_4	s_5
p_{10}	8082 2	7438 1	7245 20	7032 20
p_9	— —	— —	— —	6402 100
p_8	7173 5	— —	6506 39,5	6334 34
p_7	7024 2	6532 15	6382 32,5	6217 10
p_6	6929 26	— —	6304 10	6143 34
p_5	6717 19,5	6266 16	6128 0,1	5975 3
p_4	6678 31,5	— —	6096 20,5	5944 17,5
p_3	6652 0,1	— —	6074 15	— —
p_2	6598 17	6163 10,5	6029 4	5881 9
p_1	5852 14	— —	5400 1	— —

Die Tabellen 2, 3 und 4 geben die Messungen am Glimmlicht, an dem durch Elektronen konstanter Geschwindigkeit angeregten Licht und am Resonanzlicht wieder.

Jede Zahl der Tabellen 2, 3 und 4 bedeutet das Verhältnis der Intensität der bezüglichen Linie relativ zur nämlichen Linie in der Säule in Prozenten.

Für 6402 wurde dieses Verhältnis willkürlich gleich 100 Proz. gesetzt.

Das Erfülltsein der oben ausgesprochenen Erwartung zeigt sich dadurch, daß die Zahlen in jeder Horizontalreihe untereinander gleich sind.

[1]) Physica 5, 90, 1925.

Tabelle 2.

$$\frac{I_{(\text{Glimmlicht})}}{I_{(\text{Säule})}} : \frac{I_{6402\,(\text{Glimmlicht})}}{I_{6402\,(\text{Säule})}} \cdot 100.$$

	s_2	s_3	s_4	s_5
p_{10}	—	—	—	—
p_9	—	—	—	100
p_8	—	—	124	118
p_7	—	—	120	111
p_6	—	—	150	192
p_5	186	197	—	—
p_4	233	—	240	234
p_3	—	—	228	—
p_2	189	186	—	—
p_1	1780	—	—	—

Tabelle 3. Elektronengeschwindigkeit 23,5 Volt.

$$\left(\frac{I}{I_{(\text{Säule})}} : \frac{I_{6402}}{I_{6402\,(\text{Säule})}}\right) \cdot 100.$$

	s_2	s_3	s_4	s_5
p_{10}	—	—	—	—
p_9	—	—	—	100
p_8	—	—	100	112
p_7	—	106	110	116
p_6	—	—	132	178
p_5	—	196	—	—
p_4	270	—	255	252
p_3	—	—	246	—
p_2	—	255	—	290
p_1	1600	—	—	—

Tabelle 4. Resonanzlicht.

$$\left(\frac{I}{I_{(\text{Säule})}} : \frac{I_{6402}}{I_{6402\,(\text{Säule})}}\right) \cdot 100.$$

	s_2	s_3	s_4	s_5
p_{10}	—	—	—	124
p_9	—	—	—	100
p_8	—	—	72	70
p_7	—	31	32	34
p_6	62	—	62	68
p_5	18	21	—	—
p_4	23	—	24	26
p_3	—	—	26	—
p_2	18	18	—	21

Zur Tabelle 2 ist noch zu bemerken, daß absichtlich das Licht einer sehr dünnen Schicht beobachtet wurde, da sonst durch Absorption die wahren Intensitäten mehr oder weniger gefälscht wurden.

Der Unterschied zwischen ($2s_4 - 2p_6$) und ($2s_5 - 2p_6$) in Tabelle 2 und 3 rührt daher, daß die Linie 6143,062 ($2s_5 - 2p_6$) mit der Linie 6142,508 ($2p_5 - 4d_1''$) zusammenfällt, die in der Glimmentladung viel stärker als in der Säule hervortritt.

Aus Tabelle 3 erkennt man, daß die relativen Intensitäten ausnahmslos zunehmen, wenn man von den niedrigen zu den höheren p-Niveaus geht. Die Geschwindigkeit der Elektronen war 23,5 Volt. Beim Glimmlicht findet man ungefähr dasselbe, nur nicht ausnahmslos.

Im Resonanzlicht haben wir ein typisches Beispiel einer Intensitätsverteilung vor uns, die durchaus von der durch Entladung hervorgerufenen abweicht.

Eindhoven (Holland), Physikal. Labor. d. Philips' Glühlampenfabriken, A.-G., 10. März 1926.

Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases[1]).

Von **E. Fermi** in Florenz.

(Eingegangen am 24. März 1926.)

Wenn der Nernstsche Wärmesatz auch für das ideale Gas seine Gültigkeit behalten soll, muß man annehmen, daß die Gesetze idealer Gase bei niedrigen Temperaturen von den klassischen abweichen. Die Ursache dieser Entartung ist in einer Quantelung der Molekularbewegungen zu suchen. Bei allen Theorien der Entartung werden immer mehr oder weniger willkürliche Annahmen über das statistische Verhalten der Moleküle, oder über ihre Quantelung gemacht. In der vorliegenden Arbeit wird nur die von Pauli zuerst ausgesprochene und auf zahlreiche spektroskopische Tatsachen begründete Annahme benutzt, daß in einem System nie zwei gleichwertige Elemente vorkommen können, deren Quantenzahlen vollständig übereinstimmen. Mit dieser Hypothese werden die Zustandsgleichung und die innere Energie des idealen Gases abgeleitet; der Entropiewert für große Temperaturen stimmt mit dem Stern-Tetrodeschen überein.

In der klassischen Thermodynamik wird die Molekularwärme (bei konstantem Volumen)

$$c = \tfrac{3}{2} k T \tag{1}$$

gesetzt. Will man aber den Nernstschen Wärmesatz auch auf das ideale Gas anwenden können, so muß man (1) bloß als eine Näherung für große Temperaturen ansehen, da c im Limes für $T = 0$ verschwinden muß. Man ist deshalb genötigt, anzunehmen, daß die Bewegung der Moleküle idealer Gase gequantelt sei; diese Quantelung äußert sich bei niedrigen Temperaturen durch gewisse Entartungserscheinungen, so daß sowohl die spezifische Wärme als auch die Zustandsgleichung von ihren klassischen Ausdrücken abweichen werden.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, eine Methode für die Quantelung des idealen Gases darzustellen, welche nach unserem Erachten möglichst unabhängig von willkürlichen Annahmen über das statistische Verhalten der Gasmoleküle ist.

In neuerer Zeit wurden zahlreiche Versuche gemacht, die Zustandsgleichung idealer Gase festzustellen[2]). Die Zustandsgleichungen der verschiedenen Verfasser und unsere unterscheiden sich voneinander und

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung, Lincei Rend. (6) **3**, 145, 1926.

[2]) Vgl. z. B. A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 318; M. Planck, ebenda 1925, S. 49. Unsere Methode ist der Einsteinschen insofern verwandt, als die Annahme der statistischen Unabhängigkeit der Moleküle bei beiden Methoden verlassen wird, obgleich die Art der Abhängigkeit bei uns ganz anders ist wie bei Einstein, und das Endergebnis für die Abweichungen von der klassischen Zustandsgleichung sogar entgegengesetzt gefunden wird.



von der klassischen Zustandsgleichung $pV = NkT$ durch Glieder, welche nur bei sehr niedrigen Temperaturen und großen Drucken beträchtlich werden; leider sind die Abweichungen der realen Gase von den idealen gerade unter diesen Umständen am größten, so daß die an sich gar nicht unbedeutenden Entartungserscheinungen bisher nicht beobachtet werden konnten. Es ist jedenfalls nicht unmöglich, daß eine tiefere Kenntnis der Zustandsgleichungen der Gase gestatten wird, die Entartung von den übrigen Abweichungen von der Gleichung $pV = NkT$ zu trennen, so daß eine experimentelle Entscheidung zwischen den verschiedenen Entartungstheorien möglich wird.

Um die Quantenregeln auf die Bewegung der Moleküle unseres idealen Gases anwenden zu können, kann man verschiedenartig verfahren; das Endergebnis bleibt jedoch immer dasselbe. Z. B. können wir uns die Moleküle in ein parallelepipedisches Gefäß mit elastisch reflektierenden Wänden eingeschlossen denken; dadurch wird die Bewegung des zwischen den Wänden hin und her fliegenden Moleküls bedingt periodisch und kann deshalb quantisiert werden; allgemeiner kann man sich die Moleküle in ein derartiges äußeres Kraftfeld eingesetzt denken, daß ihre Bewegung bedingt periodisch werde; die Annahme, daß das Gas ideal ist, erlaubt uns, die mechanischen Wirkungen der Moleküle aufeinander zu vernachlässigen, so daß ihre mechanische Bewegung sich nur unter dem Einfluß der äußeren Kraft vollzieht. Es ist jedoch ersichtlich, daß die unter der Annahme der vollständigen Unabhängigkeit der Moleküle voneinander ausgeführte Quantelung der Molekularbewegungen nicht hinreichend ist, uns Rechenschaft von der erwarteten Entartung zu geben. Das erkennt man am besten an dem Beispiel der in einem Gefäß eingeschlossenen Moleküle dadurch, daß, wenn die linearen Dimensionen des Gefäßes wachsen, die Energiewerte der Quantenzustände jedes einzelnen Moleküls immer dichter werden, so daß für Gefäße makroskopischer Dimensionen bereits jeder Einfluß der Diskontinuität der Energiewerte praktisch verschwindet. Dieser Einfluß hängt außerdem von dem Volumen des Gefäßes ab, auch wenn die Zahl der im Gefäß enthaltenen Moleküle so gewählt wird, daß die Dichte konstant bleibt.

Durch eine quantitative Berechnung dieses Sachverhaltes [1]) kann man sich überzeugen, daß man nur dann eine Entartung der erwarteten Größenordnung erhält, wenn man das Gefäß so klein wählt, daß es im Mittel nur noch ein Molekül enthält.

---

[1]) E. Fermi, Nuovo Cim. **1**, 145, 1924.

Wir sprechen deshalb die Vermutung aus, daß zur Quantelung idealer Gase eine Zusatzregel zu den Sommerfeldschen Quantenbedingungen nötig sei.

Nun wurde kürzlich von W. Pauli[1]), im Anschluß an eine Arbeit von E. C. Stoner[2]), die Regel aufgestellt, daß, wenn in einem Atom ein Elektron vorhanden ist, dessen Quantenzahlen (die magnetischen Quantenzahlen eingeschlossen) bestimmte Werte haben, so kann im Atom kein weiteres Elektron existieren, dessen Bahn durch dieselben Zahlen charakterisiert ist. Mit anderen Worten ist eine Quantenbahn (in einem äußeren magnetischen Felde) bereits von einem einzigen Elektron vollständig besetzt.

Da diese Paulische Regel sich in der Deutung spektroskopischer Tatsachen als äußerst fruchtbar erwiesen hat[3]), wollen wir versuchen, ob sie nicht etwa auch für das Problem der Quantelung idealer Gase brauchbar sei.

Wir werden zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist, und daß die Anwendung der Paulischen Regel uns erlaubt, eine vollständig konsequente Theorie der Entartung idealer Gase darzustellen.

Wir werden also im folgenden annehmen, daß höchstens ein Molekül mit vorgegebenen Quantenzahlen in unserem Gase vorhanden sein kann: als Quantenzahlen kommen dabei nicht nur die Quantenzahlen in Betracht, welche die inneren Bewegungen des Moleküls, sondern auch die Zahlen, welche seine Translationsbewegung bestimmen.

Zuerst müssen wir unsere Moleküle in ein passendes äußeres Kraftfeld einsetzen, so daß ihre Bewegung bedingt periodisch werde. Das kann auf unendlich viele Weisen geschehen; da aber das Resultat von der Wahl des Kraftfeldes nicht abhängt, wollen wir die Moleküle einer zentralen elastischen Anziehung nach einem festen Punkte O (Koordinatensprung) unterwerfen, so daß jedes Molekül einen harmonischen Oszillator bilden wird. Diese Zentralkraft wird unsere Gasmenge in der Umgebung von O halten; die Gasdichte wird mit der Entfernung von O abnehmen und für unendliche Entfernung verschwinden. Sei ν die Eigenfrequenz der Oszillatoren, dann ist die auf die Moleküle wirkende Kraft durch

$$4\pi^2\nu^2 m r$$

gegeben, wo m die Masse der Moleküle und r ihre Entfernung von O darstellt. Die potentielle Energie der Anziehungskraft ist dann

$$u = 2\pi^2\nu^2 m r^2. \qquad (1)$$

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.
[2]) E. C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 719, 1924.
[3]) Vgl. z. B. F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925.

Die Quantenzahlen des von einem Molekül gebildeten Oszillators seien s_1, s_2, s_3. Zur Charakterisierung des Moleküls sind eigentlich diese Quantenzahlen nicht hinreichend, denn dazu müßte man auch die Quantenzahlen der inneren Bewegungen angeben. Wir wollen uns aber auf einatomige Moleküle beschränken, und weiter wollen wir annehmen, daß alle in unserem Gase vorkommenden Moleküle sich im Grundzustand befinden, und daß dieser Zustand einfach (magnetisch unzerlegbar) ist. Dann brauchen wir uns um die inneren Bewegungen nicht zu kümmern, und wir können unsere Moleküle einfach als Massenpunkte ansehen. Die Paulische Regel lautet deshalb für unseren Fall: Es kann in der ganzen Gasmenge höchstens ein Molekül mit vorgegebenen Quantenzahlen s_1, s_2, s_3 vorhanden sein.

Die totale Energie dieses Moleküls wird durch

$$w = h\nu(s_1 + s_2 + s_3) = h\nu s \tag{2}$$

gegeben. Die totale Energie kann deshalb ein beliebiges ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ sein; der Wert $s h\nu$ kann jedoch auf viele Weisen realisiert werden. Jede Realisierungsmöglichkeit entspricht einer Lösung der Gleichung

$$s = s_1 + s_2 + s_3, \tag{3}$$

wo s_1, s_2, s_3 die Werte 0, 1, 2, 3, ... annehmen können. Bekanntlich hat Gleichung (3)

$$Q_s = \frac{(s+1)(s+2)}{2} \tag{4}$$

Lösungen. Die Energie Null kann deshalb nur auf eine einzige Art realisiert werden, die Energie $h\nu$ auf drei, die Energie $2h\nu$ auf sechs usw. Ein Molekül mit der Energie $sh\nu$ werden wir einfach ein „s"-Molekül nennen.

Nach unseren Annahmen können nun in der ganzen Gasmenge höchstens Q_s „s"-Moleküle vorkommen; also höchstens ein Molekül mit der Energie Null, höchstens drei Moleküle mit der Energie $h\nu$, höchstens sechs mit der Energie $2h\nu$ usw.

Um die Folgen dieses Tatbestandes klar übersehen zu können, wollen wir den extremen Fall betrachten, daß die absolute Temperatur unseres Gases Null sei. Sei N die Zahl der Moleküle. Beim absoluten Nullpunkt muß sich das Gas in dem Zustand kleinster Energie befinden. Wäre nun keine Einschränkung für die Zahl der Moleküle einer gegebenen Energie vorhanden, so würde sich jedes Molekül im Zustand der Energie Null ($s_1 = s_2 = s_3 = 0$) befinden. Nach dem Vorhergehenden kann aber höchstens ein Molekül mit der Energie Null vorkommen; wäre deshalb

$N = 1$, so würde das einzige Molekül beim absoluten Nullpunkt den Zustand der Energie Null besetzen; wäre $N = 4$, so würde ein Molekül den Zustand der Energie Null, die drei übrigen die drei Plätze mit der Energie $h\nu$ besetzen; wäre $N = 10$, so würde sich ein Molekül am Platze mit der Energie Null befinden, drei andere an den drei Plätzen mit der Energie $h\nu$, und die sechs übrigen in den sechs Plätzen mit der Energie $2h\nu$ usw.

Beim absoluten Nullpunkt zeigen deshalb die Moleküle unseres Gases eine Art schalenförmigen Aufbau, der eine gewisse Analogie zur schalenartigen Anordnung der Elektronen in einem Atom mit mehreren Elektronen aufweist.

Wir wollen jetzt untersuchen, wie sich eine gewisse Energiemenge

$$W = E h\nu \tag{5}$$

(E = ganze Zahl) zwischen unseren N Molekülen verteilt.

Sei N_s die Zahl der Moleküle, die sich in einem Zustand mit der Energie $sh\nu$ befinden. Nach unseren Annahmen ist

$$N_s \leq Q_s. \tag{6}$$

Man hat weiter die Gleichungen

$$\sum N_s = N, \tag{7}$$

$$\sum s N_s = E, \tag{8}$$

welche ausdrücken, daß die Gesamtzahl bzw. die Gesamtenergie der Moleküle gleich N bzw. $Eh\nu$ ist.

Jetzt wollen wir die Zahl P solcher Anordnungen unserer N Moleküle berechnen, daß sich N_0 auf Plätzen mit der Energie Null, N_1 auf Plätzen mit der Energie $h\nu$, N_2 auf Plätzen mit der Energie $2h\nu$ usw. befinden. Zwei Anordnungen sollen dabei als gleich angesehen werden, wenn die von den Molekülen besetzten Plätze dieselben sind; zwei Anordnungen, welche sich nur durch eine Permutation der Moleküle auf ihren Plätzen unterscheiden, sind deshalb als eine gleiche Anordnung anzusehen. Würde man zwei solche Anordnungen als verschieden ansehen, so würde man P mit der Konstante $N!$ multiplizieren müssen; man könnte aber leicht einsehen, daß dies auf das folgende keinen Einfluß haben würde. Im oben erklärten Sinne ist die Zahl der Anordnungen von N_s Molekülen auf den Q_s Plätzen der Energie $sh\nu$ durch

$$\binom{Q_s}{N_s}$$

gegeben. Wir finden deshalb für P den Ausdruck

$$P = \binom{Q_0}{N_0}\binom{Q_1}{N_1}\binom{Q_2}{N_2} \cdots = \prod \binom{Q_s}{N_s}. \tag{9}$$

Man bekommt die wahrscheinlichsten Werte der N_s, indem man das Maximum von P mit den Einschränkungen (7) und (8) sucht. Durch Anwendung des Stirlingschen Satzes kann man, mit für unseren Fall genügender Annäherung, schreiben:

$$\log P = \sum \log \binom{Q_s}{N_s} = -\sum \left(N_s \log \frac{N_s}{Q_s - N_s} + Q_s \log \frac{Q_s - N_s}{Q_s}\right). \tag{10}$$

Wir suchen also die Werte der N_s, welche (7) und (8) genügen, und für welche $\log P$ ein Maximum wird. Man findet:

$$\alpha e^{-\beta s} = \frac{N_s}{Q_s - N_s},$$

wo α und β Konstante darstellen. Die vorige Gleichung gibt uns:

$$N_s = Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}. \tag{11}$$

Die Werte von α und β können durch die Gleichung (7) und (8) bestimmt werden, oder umgekehrt kann man α und β als gegeben ansehen; dann bestimmen (7) und (8) die Gesamtzahl und die Gesamtenergie unserer Moleküle. Wir finden nämlich

$$\left.\begin{aligned} N &= \sum_0^\infty Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}, \\ \frac{W}{h\nu} = E &= \sum_0^\infty s\, Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die absolute Temperatur T des Gases ist eine Funktion von N und E oder auch von α und β. Diese Funktion kann nach zwei Methoden bestimmt werden, welche jedoch zum selben Resultat führen. Man könnte z. B. nach dem Boltzmannschen Prinzip die Entropie

$$S = k \log P$$

setzen und dann die Temperatur nach der Formel

$$T = \frac{dW}{dS}$$

berechnen. Diese Methode hat jedoch, wie alle auf dem Boltzmannschen Prinzip beruhenden Methoden, den Nachteil, daß man für ihre Anwendung einen mehr oder weniger willkürlichen Ansatz für die Zustandswahrscheinlichkeit braucht. Wir ziehen deshalb vor, folgendermaßen zu verfahren: Beachten wir, daß die Dichte unseres Gases eine Funktion der Ent-

fernung ist, welche für unendliche Entfernung verschwindet. Für unendlich großes r werden deshalb auch die Entartungserscheinungen aufhören, und die Statistik unseres Gases in die klassische übergehen. Insbesondere muß für $r = \infty$ die mittlere kinetische Energie der Moleküle $3kT/2$ werden, und ihre Geschwindigkeitsverteilung in die Maxwellsche übergehen. Wir können also die Temperatur aus der Geschwindigkeitsverteilung in dem Gebiet unendlich kleiner Dichte bestimmen; und da die ganze Gasmenge auf konstanter Temperatur ist, werden wir zugleich die Temperatur auch für die Gebiete hoher Dichte kennen. Zu dieser Bestimmung werden wir uns sozusagen eines Gasthermometers mit einem unendlich verdünnten idealen Gase bedienen.

Zuerst müssen wir die Dichte der Moleküle mit einer kinetischen Energie zwischen L und $L + dL$ in der Entfernung r berechnen. Die totale Energie dieser Moleküle wird nach (1) zwischen

$$L + 2\pi^2 \nu^2 m r^2 \quad \text{und} \quad L + 2\pi^2 \nu^2 m r^2 + dL$$

liegen. Nun ist die totale Energie eines Moleküls gleich $sh\nu$. Für unsere Moleküle muß s deshalb zwischen s und $s + ds$ liegen, wo

$$s = \frac{L}{h\nu} + \frac{2\pi^2 \nu m}{h} r^2, \quad ds = \frac{dL}{h\nu}. \tag{13}$$

Betrachten wir jetzt ein Molekül, dessen Bewegung durch die Quantenzahlen s_1, s_2, s_3 charakterisiert ist. Seine Koordinaten x, y, z sind durch

$$\left.\begin{array}{c} x = \sqrt{Hs_1}\cos(2\pi\nu t - \alpha_1), \quad y = \sqrt{Hs_2}\cos(2\pi\nu t - \alpha_2), \\ z = \sqrt{Hs_3}\cos(2\pi\nu t - \alpha_3) \end{array}\right\} \tag{14}$$

als Funktionen der Zeit gegeben. Dabei ist

$$H = \frac{h}{2\pi^2 \nu m} \tag{15}$$

gesetzt worden; α_1, α_2 und α_3 bedeuten Phasenkonstanten, welche mit gleicher Wahrscheinlichkeit jedes beliebige Wertesystem annehmen können. Hieraus und aus den Gleichungen (14) folgt, daß $|x| \leqq \sqrt{Hs_1}$, $|y| \leqq \sqrt{Hs_2}$, $|z| \leqq \sqrt{Hs_3}$, und daß die Wahrscheinlichkeit, daß x, y, z zwischen den Grenzen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ liegen, folgenden Ausdruck hat:

$$\frac{dx\,dy\,dz}{\pi^3 \sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}}.$$

Wenn wir nicht die einzelnen Werte von s_1, s_2, s_3, sondern nur ihre Summe kennen, so ist unsere Wahrscheinlichkeit durch

$$\frac{1}{Q_s} \frac{dx\,dy\,dz}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}} \tag{16}$$

ausgedrückt; die Summe ist auf alle ganzzahligen Lösungen der Gleichung (3) zu erstrecken, die den Ungleichungen

$$H s_1 \geqq x^2, \quad H s_2 \geqq y^2, \quad H s_3 \geqq z^2$$

genügen. Wenn wir die Wahrscheinlichkeit (16) mit der Anzahl N_s der „s“-Moleküle multiplizieren, so bekommen wir die Zahl der „s“-Moleküle, die im Volumenelement $d x d y d z$ enthalten sind. Unter Berücksichtigung von (11) finden wir also, daß die Dichte der „s“-Moleküle am Orte x, y, z durch

$$n_s = \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \frac{1}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(H s_1 - x^2)(H s_2 - y^2)(H s_3 - z^2)}}$$

gegeben ist. Für hinreichend großes s kann man die Summe durch ein zweifaches Integral ersetzen; nach Ausführung der Integrationen finden wir

$$n_s = \frac{2}{\pi^2 H^2} \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \sqrt{H s - r^2}.$$

Mit Benutzung von (13) und (15) finden wir jetzt, daß die Dichte der Moleküle mit einer kinetischen Energie zwischen L und $L + dL$ am Orte x, y, z folgenden Ausdruck hat:

$$n(L)\, dL = n_s\, ds = \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{L}\, dL \frac{\alpha e^{-\frac{2\pi^2 \nu m \beta r^2}{h}} e^{-\frac{\beta L}{h\nu}}}{1 + \alpha e^{-\frac{2\pi^2 \nu m \beta r^2}{h}} e^{-\frac{\beta L}{h\nu}}}. \tag{17}$$

Diese Formel muß mit dem klassischen Ausdruck des Maxwellschen Verteilungsgesetzes verglichen werden:

$$n^*(L)\, dL = K \sqrt{L}\, dL\, e^{-L/kT}. \tag{17'}$$

Man sieht dann, daß im Limes für $r = \infty$ (17) in (17') übergeht, wenn man nur

$$\beta = \frac{h\nu}{kT} \tag{18}$$

setzt. Jetzt kann (17) folgendermaßen geschrieben werden:

$$n(L)\, dL = \frac{(2\pi)(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{L}\, dL \frac{A e^{-L/kT}}{1 + A e^{-L/kT}}, \tag{19}$$

wo

$$A = \alpha e^{-\frac{2\pi^2 \nu^2 m r^2}{kT}}. \tag{20}$$

Die Gesamtdichte der Moleküle in der Entfernung r wird jetzt

$$n = \int_0^\infty n(L)\, dL = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} F(A), \tag{21}$$

wo gesetzt worden ist:

$$F(A) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{A\sqrt{x}\,e^{-x}\,dx}{1 + A\,e^{-x}}. \tag{22}$$

Die mittlere kinetische Energie der Moleküle in der Entfernung r ist

$$\overline{L} = \frac{1}{n} \int_0^\infty L\,n(L)\,dL = \frac{3}{2}\,k\,T\,\frac{G(A)}{F(A)}, \tag{23}$$

wo

$$G(A) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{A\,x^{3/2}\,e^{-x}\,dx}{1 + A\,e^{-x}}. \tag{24}$$

Mittels (21) kann man A als Funktion von Dichte und Temperatur bestimmen; wenn man den gefundenen Wert in (19) und (23) einsetzt, so bekommt man die Geschwindigkeitsverteilung und die mittlere kinetische Energie der Moleküle als Funktion von Dichte und Temperatur.

Zur Aufstellung der Zustandsgleichung wenden wir den Virialsatz an. Nach diesem ist der Druck durch

$$p = \frac{2}{3}\,n\,\overline{L} = n\,k\,T\,\frac{G(A)}{F(A)} \tag{25}$$

gegeben; der Wert von A ist wieder aus (21) als Funktion von Dichte und Temperatur zu entnehmen.

Ehe wir weitergehen, wollen wir einige mathematische Eigenschaften der eingeführten Funktionen $F(A)$ und $G(A)$ darstellen.

Für $A \leqq 1$ kann man beide Funktionen durch die konvergierenden Reihen

$$\left.\begin{aligned} F(A) &= A - \frac{A^2}{2^{3/2}} + \frac{A^3}{3^{3/2}} - \cdots, \\ G(A) &= A - \frac{A^2}{2^{5/2}} + \frac{A^3}{3^{5/2}} - \cdots \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

darstellen. Für großes A hat man die asymptotischen Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} F(A) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\,(\log A)^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8\,(\log A)^2} + \cdots\right], \\ G(A) &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}}\,(\log A)^{5/2}\left[1 + \frac{5\,\pi^2}{8\,(\log A)^2} + \cdots\right]. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Es gilt weiter die Beziehung

$$\frac{d\,G(A)}{F(A)} = d\log A. \tag{28}$$

Wir müssen noch eine andere, durch die Beziehungen

$$P(\Theta) = \Theta \frac{G(A)}{F(A)}, \quad F(A) = \frac{1}{\Theta^{3/2}} \tag{29}$$

definierte Funktion $P(\Theta)$ einführen. Für sehr großes bzw. sehr kleines Θ kann $P(\Theta)$ mit den Näherungsformeln

$$\left.\begin{aligned} P(\Theta) &= \Theta \left\{1 + \frac{1}{2^{5/2}\,\Theta^{3/2}} + \cdots\right\} \\ \text{bzw.} \quad & \\ P(\Theta) &= \frac{3^{2/3}\,\pi^{1/3}}{5\,.\,2^{1/3}} \left\{1 + \frac{5\,.\,2^{2/3}\,\pi^{4/3}}{3^{7/3}}\,\Theta^2 + \cdots\right\} \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

berechnet werden. Mit Benutzung von (29), (28), (27) erkennt man weiter, daß

$$\int_0^\Theta \frac{d\,P(\Theta)}{\Theta} = \frac{5}{3}\frac{G(A)}{F(A)} - \frac{2}{3}\log A. \tag{31}$$

Wir sind jetzt imstande, aus der Zustandsgleichung (25) und der Gleichung (23) den Parameter A zu eliminieren, und wir finden den Druck und die mittlere kinetische Energie der Moleküle als explizite Funktionen von Dichte und Temperatur:

$$p = \frac{h^2 n^{5/3}}{2\pi m} P\left(\frac{2\pi m k T}{h^2 n^{2/3}}\right), \tag{32}$$

$$\overline{L} = \frac{3}{2}\frac{h^2 n^{2/3}}{2\pi m} P\left(\frac{2\pi m k T}{h^2 n^{2/3}}\right). \tag{33}$$

Im Grenzfall schwacher Entartung (T groß und n klein) nimmt die Zustandsgleichung folgende Form an:

$$p = n k T \left\{1 + \frac{1}{16}\frac{h^3 n}{(\pi m k T)^{3/2}} + \cdots\right\}. \tag{34}$$

Der Druck ist also größer als nach der klassischen Zustandsgleichung ($p = n k T$). Für ein ideales Gas mit dem Atomgewicht von Helium, bei $T = 5^0$ und einem Druck von 10 Atm. beträgt der Unterschied etwa 15 Proz.

Im Grenzfall großer Entartung nehmen (32) und (33) die Form

$$p = \frac{1}{20}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{5/3}}{m} + \frac{2^{4/3}\,\pi^{8/3}}{3^{5/3}}\,\frac{m\,n^{1/3}\,k^2 T^2}{h^2} + \cdots \tag{35}$$

$$\overline{L} = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{2/3}}{m} + \frac{2^{1/3}\,\pi^{8/3}}{3^{2/3}}\,\frac{m\,k^2 T^2}{h^2 n^{2/3}} + \cdots \tag{36}$$

an. Man erkennt hieraus, daß die Entartung einen Nullpunktsdruck und eine Nullpunktsenergie zur Folge hat.

Aus (36) kann man auch die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen berechnen. Man findet

$$c_v = \frac{d\,\overline{L}}{d\,T} = \frac{2^{4/3}\,\pi^{8/3}}{3^{2/3}}\,\frac{m\,k^2\,T}{h^2\,n^{2/3}} + \cdots \tag{37}$$

Man erkennt, daß die spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt verschwindet, und zwar daß sie für tiefe Temperaturen der absoluten Temperatur proportional ist.

Zuletzt wollen wir zeigen, daß unsere Theorie zum Stern-Tetrodeschen Wert für die absolute Entropie des Gases führt. Durch Anwendung von (33) findet man in der Tat

$$S = n\int\limits_0^T \frac{d\,\overline{L}}{T} = \frac{3}{2}\,n\,k\int\limits_0^\Theta \frac{P'(\Theta)\,d\,\Theta}{\Theta}.$$

(31) gibt uns jetzt

$$S = n\,k\left\{\frac{5}{2}\,\frac{G(A)}{F(A)} - \log A\right\}, \tag{38}$$

wo der Wert von A wieder aus (21) zu entnehmen ist. Für hohe Temperaturen finden wir deshalb mit Anwendung von (26)

$$A = \frac{n\,h^3}{(2\,\pi\,m\,k\,T)^{3/2}}, \qquad \frac{G(A)}{F(A)} = 1.$$

(38) gibt uns dann

$$\begin{aligned} S &= n\,k\left\{\log\frac{(2\,\pi\,m\,k\,T)^{3/2}}{n\,h^3} + \frac{5}{2}\right\} \\ &= n\,k\left\{\frac{3}{2}\log T - \log n + \log\frac{(2\,\pi\,m)^{3/2}\,k^{3/2}\,e^{5/2}}{h^3}\right\}, \end{aligned}$$

was mit dem Entropiewert von Stern und Tetrode übereinstimmt.

Versuche über den Einfluß der mittleren Hauptspannung auf das Fließen der Metalle Eisen, Kupfer und Nickel[1]).

Von **W. Lode** in Göttingen.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1926.)

Die Hypothesen über die Fließgrenze. Folgerungen aus den bekannten Experimenten. Eigene Versuche an dünnwandigen Rohren unter Zug und Innendruck. Der Einfluß der mittleren Hauptspannung auf die größte Hauptspannungsdifferenz im plastischen Zustande. Die Abhängigkeit der Fließspannungen von der Art des Fließvorganges. Die Elastizitätsgrenze. Der Zusammenhang zwischen den Tensoren der Spannungen und der Fließgeschwindigkeiten.

I. Die Fließspannungen.

1. Die durch mechanische Belastung erzeugbaren Formänderungen homogener quasiisotroper Metalle werden nur für nicht zu starke Spannungszustände durch das Hookesche Gesetz mit einiger Genauigkeit beschrieben. Für den allgemeinen Zusammenhang zwischen Spannungen und Dehnungen sind in den Diagrammen der Fig. 1 drei typische Beispiele dargestellt. Dem Hookeschen Gesetz entsprechen die elastischen Geraden. Nach einem bei den verschiedenen Typen verschiedenen Übergange zeigen die Kurven große Dehnungen unter nur schwach wachsenden Spannungen an. Dieser Spannungsanstieg wird Verfestigung genannt. Die elastische Dehnung, d. h. derjenige Anteil der Gesamtdehnung, der sich durch Entlastung rückgängig machen läßt (Fig. 2), ist etwa gleich der nach dem Hookeschen Gesetz aus den Spannungen berechenbaren Dehnung. Für den auch nach der Entlastung zurückbleibenden Teil der Gesamtdehnung werden die Namen bleibende, plastische oder bildsame Dehnung, Formänderung oder Verformung gebraucht. Der Vorgang des bildsamen Verformens wird als Fließen bezeichnet. Die dazu notwendigen Spannungen seien Fließspannungen genannt.

Wird im Verlauf eines Versuches der Versuchskörper entlastet und dann mit der gleichen Belastungsart (z. B. einachsigem Zug) neu belastet und weiter gedehnt, so bildet die Spannungs-Dehnungs-Kurve (Fig. 2)

---

[1]) Zweite Mitteilung über eine Versuchsreihe, die den Gegenstand meiner Dissertation bildet. Siehe auch meine erste Mitteilung in der ZS. f. angew. Math. und Mech. 5, 142—144, 1925, Nr. 2, und A. Nádai, Zur Mechanik der bildsamen Formänderungen, Berichte der Fachausschüsse des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Werkstoffausschuß, Bericht 56, 1925.



eine Hysteresisschleife $A\,B\,C$ und setzt sich dann so fort, daß sie von einer Stelle (C) an als die Fortsetzung des vor der Entlastung aufgenommenen Kurventeiles $O\,A$ aufgefaßt werden muß. Man sieht dies an Fig. 2, wo die Kurven vor und nach der Hysteresisschleife durch eine gestrichelt gezeichnete Kurve $A\,D\,C$ verbunden sind. Der Umstand, daß diese interpolierende Kurve ohne große Willkür so gezeichnet werden kann, daß sie die interpolierten Kurventeile zu einem glatten Kurvenzuge ergänzt, beweist, daß sie ebenso verläuft wie die Spannungs-Dehnungs-

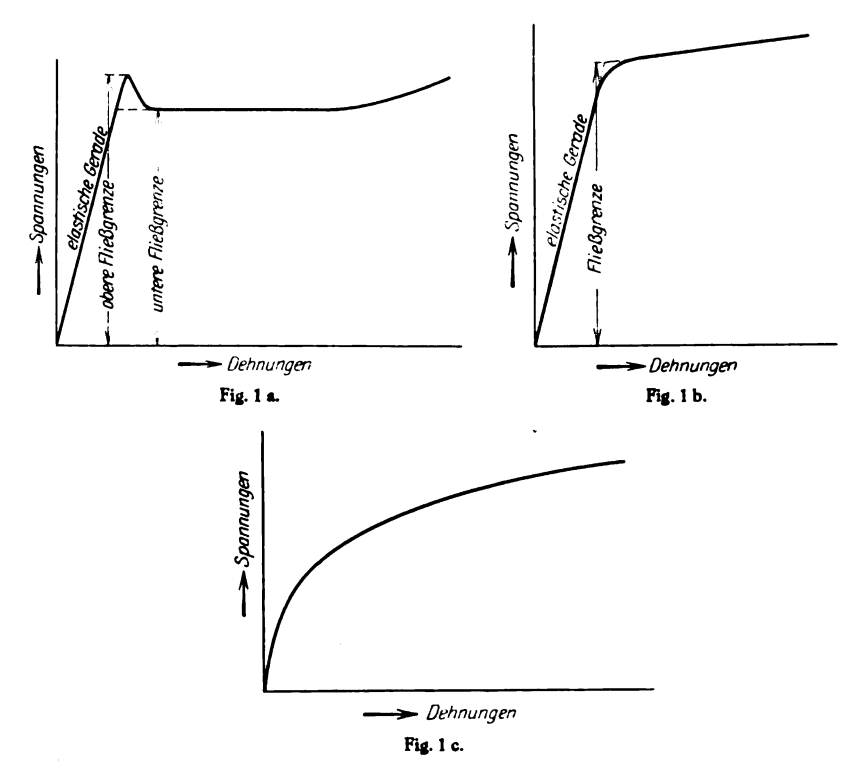


Fig. 1 a. Fig. 1 b.

Fig. 1 c.

Kurve, die man erhalten haben würde, wenn man den angefangenen Versuch ohne die Unterbrechung durch die Entlastung fortgesetzt hätte. Fassen wir nun den Teil der Kurve ins Auge, den wir nach der Entlastung bei der Neubelastung aufgenommen haben, so können wir unterscheiden: 1. die elastische Gerade, 2. den Übergang bis zur Einmündung C der interpolierenden Kurve und 3. die weitere Fortsetzung. Wir wollen nun diese Fortsetzung den rein plastischen Teil der Kurve nennen und entsprechend von rein plastischen Zuständen und von rein plastischem

Verhalten des Materials sprechen, zum Unterschiede von dem Übergang, wo das Material weder den rein elastischen noch den rein plastischen Gesetzen gehorcht.

Als Maß für die Spannungen, unter denen der Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten erfolgt, sind in der Literatur verschiedene „Grenzen" vorgeschlagen worden. Da aber die meisten dieser Grenzen keine wesentliche physikalische Bedeutung haben [vgl. Meinungsaustausch hierüber auf der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde 1924[1])], sehe ich davon ab, sie alle aufzuzählen. Ich nenne hier lediglich die Fließgrenze: damit bezeichne ich in Übereinstimmung mit einer unter mehreren gebräuchlichen Definitionen diejenige Spannung, die durch den Schnittpunkt der extrapolierend verlängerten rein plastischen Kurve mit der elastischen Geraden angegeben wird (Fig. 1 a und 1 b). Falls die Extrapolation nicht ohne Willkür möglich ist (Fig. 1 c), kann die Fließgrenze nur dann festgelegt werden, wenn das Material vor dem ins Auge gefaßten Belastungsvorgange schon einmal rein plastisch gewesen ist und die Fließspannungen vor der letzten Entlastung bekannt sind: Die Extrapolation ist dann durch eine Interpolation wie in Fig. 2 zu ersetzen.

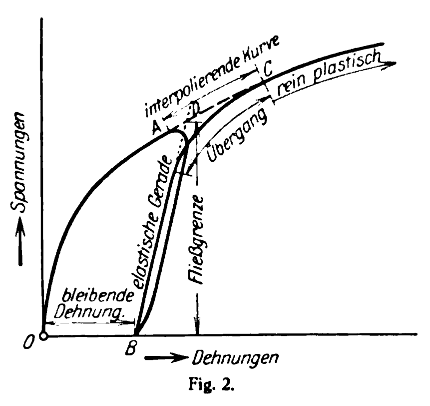


Fig. 2.

C. Bach[2]) nannte in dem von ihm hervorgehobenen Falle, daß die Spannungs-Dehnungs-Kurve am Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten erst ein Maximum, dann ein Minimum der Spannungen anzeigt (Fig. 1a), das (mit der oben definierten Fließgrenze meist übereinstimmende) Minimum „untere", das Maximum „obere Fießgrenze"[3]).

Bei manchen bildsamen Metallen erhält man unter Umständen Hysteresisschleifen, die nicht so schmal sind wie die in Fig. 2 gezeichnete und keine elastische Gerade enthalten. Nach F. Körber und W. Rohland[4]) erhält man bei Stahl immer elastische Geraden, wenn man mit der Neubelastung wartet, bis

[1]) ZS. f. Metallkde. **16**, 484—489, 1924, Nr. 12.

[2]) C. Bach, Zum Begriff „Streckgrenze"; ZS. d. Ver. d. Ing. **48**, 1040—1043, 1904, Nr. 28.

[3]) Von manchen Autoren werden die Benennungen „untere" und „obere Fließgrenze" auch mit anderer Bedeutung gebraucht.

[4]) Friedrich Körber und Walter Rohland, Das elastische Verhalten kaltgereckten Stahles: Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforschung V, **35**, 37—54, 1924.

alle zeitlichen Nachwirkungen der vorangegangenen bleibenden Dehnung (Nachkürzen und Nachfließen) abgeklungen sind.

Es ist anzumerken, daß Fließgrenze und Fließspannungen nichts physikalisch wesentlich Verschiedenes sind und folglich dieselben Gesetze befolgen. Ein Fließspannungszustand wird dann zur Fließgrenze, wenn das Material gerade im zugehörigen Dehnungszustand entlastet und dann wieder belastet wird.

Alle vorstehenden Betrachtungen gelten für jede mögliche Belastungsart, z. B. einachsigen Zug, einachsigen Druck, einachsige Torsion (reinen Schub) usw., einzeln. Die Beziehung unter den zu einem Dehnungszustande gehörigen Fließspannungszuständen aller möglichen Belastungsarten heißt die Plastizitätsbedingung im betreffenden Dehnungszustande.

Übrigens hängen die Fließspannungen auch von den Fließgeschwindigkeiten ab: zum schnelleren Fließen sind höhere Spannungen notwendig. In diesem Aufsatze sind allenthalben nur die langsamen Fließgeschwindigkeiten (bis 0,2 Proz. je Minute) berücksichtigt; bei ihnen ist die genannte Abhängigkeit so gering, daß von ihr abgesehen werden kann [H. Cassebaum[1])].

2. Bekanntlich läßt sich jeder Spannungszustand eines isotropen Körperelementes durch sechs Größen beschreiben, z. B. durch die drei Hauptspannungen (Hauptachsen des Spannungstensors) σ_1, σ_2, σ_3 und drei Größen, die die Richtungen der Hauptachsen angeben. Wir wählen die Indizes so, daß

$$\sigma_1 \geqq \sigma_2 \geqq \sigma_3,$$

wobei wir Druckspannungen als negative Zugspannungen rechnen.

Dann ist die absolut größte Normalspannung entweder, falls $|\sigma_3| < +\sigma_1 > 0$,

$$\sigma_{\max} = \sigma_1,$$

oder, falls $|\sigma_1| < -\sigma_3 > 0$,

$$\sigma_{\min} = \sigma_3.$$

Die absolut größte elastische Verlängerung ist in den beiden Fällen beziehungsweise

$$\varepsilon_{\max} = \frac{1}{E}\left(\sigma_1 - \frac{\sigma_2 + \sigma_3}{m}\right)$$

oder

$$\varepsilon_{\min} = \frac{1}{E}\left(\sigma_3 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{m}\right),$$

wo E der Elastizitätsmodul und $1/m$ der elastische Querkontraktionskoeffizient (die Poissonsche Zahl) sind. Die größte Schubspannung ist

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2}.$$

Die elastische Formänderungsenergie in der Volumeneinheit

$$A = \frac{1}{2E}\left(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - 2\,\frac{\sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1 + \sigma_1\sigma_2}{m}\right)$$

---

[1]) Hans Cassebaum, Über das Verhalten von weichem Flußstahl jenseits der Proportionalitätsgrenze; Dissert. Göttingen, 1910; Ann. d. Phys. (4) **34**, 106—130, 1911, Nr. 1.

läßt sich als aus zwei Teilen bestehend betrachten ($A = A_K + A_G$), von denen die Kompressionsenergie

$$A_K = \frac{m-2}{6\,m\,E}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)^2$$

nur vom hydrostatischen Druck ($= -1/3\,[\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3]$), die Gestaltänderungsenergie

$$A_G = \frac{2\,(m+1)}{3\,m\,E}\left[\left(\frac{\sigma_1-\sigma_2}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2-\sigma_3}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_1-\sigma_3}{2}\right)^2\right]$$

nur von den drei größten Schubspannungen oder den Hauptspannungsdifferenzen abhängen.

3. Alle Hypothesen über die Fließgrenze gehen von der Annahme aus, daß ein Metall immer dann sich plastisch verhalte, wenn in ihm eine gewisse Spannungs- oder Dehnungs- oder Energiegröße einen vom Material, seiner Vorbehandlung und seiner Temperatur abhängigen Grenzwert überschreitet. Als diese durch ihren Wert über Elastizität oder Plastizität entscheidende Größe sind von den verschiedenen Forschern angenommen worden: die größte Normalspannung (Rankine), die größte Verlängerung (de Saint-Venant), die größte Schubspannung (Coulomb), die Gestaltänderungsenergie [Huber[1]] und die Formänderungsenergie [Haigh[2] [3]]. Die von R. v. Mises[4] postulierte Plastizitätsbedingung hat sich als identisch erwiesen mit der der konstanten Gestaltänderungsenergie.

Aus diesen Annahmen ergeben sich folgende Plastizitätsbedingungen (σ_z = Grenzzugspannung bei einachsigem Zug):

a) Normalspannungsbedingung:

$$\sigma_1 = +\sigma_z \quad \text{falls} \quad |\sigma_3| \leq +\sigma_1 > 0,$$
$$\sigma_3 = -\sigma_z \quad \text{falls} \quad |\sigma_1| < -\sigma_3 > 0.$$

b) Dehnungsbedingung:

$$\sigma_1 - \frac{\sigma_2+\sigma_3}{m} = +\sigma_z \quad \text{falls} \quad |\sigma_3| < +\sigma_1 > 0.$$
$$\sigma_3 - \frac{\sigma_1+\sigma_2}{m} = -\sigma_z \quad \text{falls} \quad |\sigma_1| < -\sigma_3 > 0.$$

c) Schubspannungsbedingung:

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_z.$$

d) Gestaltänderungsenergiebedingung:
e) v. Misessche Plastizitätsbedingung:

$$(\sigma_1-\sigma_2)^2 + (\sigma_2-\sigma_3)^2 + (\sigma_1-\sigma_3)^2 = 2\,\sigma_z^2 .$$

f) Formänderungsenergiebedingung:

$$\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - 2\,\frac{\sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1 + \sigma_1\sigma_2}{m} = \sigma_z^2 .$$

---

[1]) A. T. Huber, Czasopismo technizne Lemberg 1904.

[2]) B. P. Haigh, The strain-energy function and the elastic limit. Eng. **109**, 158—160, 1920; Rep. Brit. Assoc. 1919, 1921, 1923.

[3]) Schon vorher E. Beltrami, Sulle condizioni di resistenza dei corpi elastici; Rend. Lomb. (2) **18**, 704—714, 1885.

[4]) R. v. Mises, Mechanik der festen Körper im plastisch deformablen Zustande; Gött. Nachr. 1913, S. 582—592.

Außerdem finden sich in der Literatur noch die folgenden Verallgemeinerungen:

g) A. J. Becker[1]) schließt aus seinen Messungen, daß bei Eisen sowohl die Verlängerung als auch die Schubspannung begrenzt seien und die beiden Grenzwerte sich so zueinander verhalten, daß die Grenzschubspannung etwas größer ist als die halbe Grenzzugspannung unter einachsigem Zug. Demnach würde die Plastizität immer durch diejenige von beiden Grenzen bedingt, die zuerst erreicht wird, und das wäre z. B. bei einachsigem Zug oder Druck die Grenze der Verlängerung, bei gleichem Zug oder Druck in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen die Grenze der Schubspannung. Es sei gleich bemerkt, daß Becker diese Annahme vor jeder einzelnen der Plastizitätsbedingungen der konstanten Normalspannung, Verlängerung und Schubspannung vorzieht, daß er aber seine Messungen nicht verglichen hat mit den beiden anderen eben angeführten (ihm damals wahrscheinlich noch unbekannten) Plastizitätsbedingungen.

h) O. Mohr[2]) verallgemeinerte die Schubspannungshypothese dahin, daß bei gegebenen Materialeigenschaften, Vorbehandlung und Temperatur das plastische Verhalten dann beginnen soll, wenn in einem Flächenelement die Schubspannung einen von der Normalspannung abhängigen Grenzwert erreicht. Daraus ergibt sich die Plastizitätsbedingung:

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \varphi\,(\sigma_1 + \sigma_3),$$

wo φ eine für jedes Material empirisch zu ermittelnde Funktion des angeschriebenen Argumentes ist. Die mittlere Hauptspannung kommt auch in dieser Verallgemeinerung der Schubspannungsbedingung nicht vor.

i) F. Schleicher[3]) verallgemeinerte in ähnlicher Weise die unter f) aufgeführte Plastizitätsbedingung, indem er den Grenzwert der Formänderungsenergie als vom hydrostatischen Druck $-\,{}^1\!/_3\,(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$ abhängig annahm[4]).

Nach den unter h) und i) mitgeteilten Vorbildern läßt sich jede der unter a) bis g) aufgezählten Plastizitätsbedingungen verallgemeinern.

Eine andere Verallgemeinerung der Schubspannungshypothese wird in Nr. 14 skizziert werden.

4. Der experimentellen Ermittlung der Plastizitätsbedingungen sind zahlreiche Arbeiten gewidmet worden. Es haben Versuchsergebnisse veröffentlicht: Tresca (1869), Platt and Hayward (1888), Guest (1900), Hancock (1906), Scoble (1906), Ludwik (1909), Mason (1909), Smith (1909), Turner (1909), Cook and Robertson (1911), v. Kármán (1912), Böker (1915), Becker (1916),

[1]) Albert J. Becker, The strength and stiffness of steel under biaxial loading; Univ. of Illinois bulletin **18**, 32 (Bulletin 85, engineering experiment station), 1916.

[2]) O. Mohr, Welche Umstände bedingen die Elastizitätsgrenze und den Bruch eines Materials? ZS. d. Ver. d. Ing. **44**, 1524—1530, 1900; Ges. Abhandl. a. d. Geb. d. techn. Mech., S. 187—219, Berlin 1906.

[3]) F. Schleicher, Die Energiegrenze der Elastizität; ZS. f. angew. Math. u. Mech. **5**, 478—479, 1925, Nr. 6.

[4]) Ein ähnlicher Gedanke (Elastische Konstanten-Funktion des hydrostatischen Druckes) bei Rudolf Girtler, Über das Potential der Spannungskräfte in elastischen Körpern als Maß der Bruchgefahr; Wien. Ber. **116** [2a], 509—555, 1907, Nr. 3. Dieser Gedanke, die Schleichersche Verallgemeinerung der Formänderungsenergiebedingung und die Verallgemeinerung „Grenzwert der Gestaltänderungsenergiefunktion des hydrostatischen Druckes" führen alle drei zu Formeln von der Gestalt: $(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 = 4\,(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$, ohne aber deshalb gleichwertig zu sein.



Seely and Putnam (1919), Bonte (1920), Malaval (1923), Seigle et Cretin (1924), Seigle (1925), Crestin (1926)[1]. Von den sehr zahlreichen nichtexperimentellen Behandlungen derselben Frage seien außer den schon genannten diejenigen von Westergard (1920), Hencky (1924), Nádai (1924), Prandtl (1924) erwähnt. An Einkristallen haben Masing, Polanyi und E. Schmid (1923) einschlägige Versuche angestellt.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Ein Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Fließgrenze ist festgestellt; doch ändert sich bei den meisten untersuchten Metallen die Grenzschubspannung fast gar nicht, falls die Änderung des hydrostatischen Druckes von der Größenordnung der Grenzschubspannung bleibt, wie dies z. B. beim Übergang vom einachsigen Zug ($\frac{1}{3}[\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3] = \frac{1}{3}\sigma_1$) über die Torsion ($\frac{1}{3}[\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3] = 0$) zum einachsigen Drucke ($\frac{1}{3}[\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3] = \frac{1}{3}\sigma_3$) der Fall ist. Von den bei Vernachlässigung dieses Einflusses nur noch in Betracht kommenden [in Nr. 3 unter a) bis g) aufgezählten] Hypothesen können die der Normalspannung (a), die der Dehnung (b) und die Beckersche Kopplung der Dehnungs- und der Schubspannungshypothese (g) als widerlegt gelten. Von den drei übrigen Plastizitätsbedingungen (c, d, e, f) läßt sich noch nicht sagen, welche der Wirklichkeit am nächsten kommt; die bekanntgewordenen Messungen sind nicht genau genug, um überzeugend eine der in Frage stehenden Hypothesen als die zu bevorzugende zu erweisen. Nur das ist noch festzustellen, daß bei manchen Experimenten deutliche Abweichungen von der Schubspannungsbedingung beobachtet worden sind.

5. Unter den Gründen, die an der unzureichenden Genauigkeit der besprochenen Messungen schuld sein können, will ich einen hervorheben. Von den genannten Experimentatoren haben nicht alle ihre Aufmerksamkeit auf die Fließgrenze gerichtet. Viele von ihnen haben der ersten merklichen Abweichung vom Hookeschen Gesetz (der Elastizitätsgrenze) die größere Bedeutung beigemessen. Becker[2]) und Seely und Putnam[3]) zeichneten in den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen an die aufgenommenen Kurven Tangenten, deren Winkel gegen die Achse der

---

[1]) Nachtrag: M'Farlane [veröffentlicht von W. Thomson (Lord Kelvin)] (1887), Bauschinger (1879), Unwin, Föppl (1900), Coker (1901), Crawford (1912).

[2]) Siehe Anmerkung 1 auf S. 918.

[3]) Fred B. Seely and William J. Putnam, The relation between the elastic strengths of steel in tension, compression, and shear. Univ. of Illinois bulletin XVII, 11 (Bulletin 115, engineering experiment station), 1919.



Spannungen den 1,5 fachen (Becker) bzw. den 2 fachen (Seely und Putnam) Tangens des Winkels zwischen der elastischen Geraden und der Spannungsachse hatten; die Berührungspunkte betrachteten sie als zweckmäßig definierte Grenzen (useful limit points).

Nun ist es zwar für die Technik wichtig zu wissen, bis zu welcher Grenze das Hookesche Gesetz angewendet werden darf. Aber die Abweichungen vom Hookeschen Gesetz entwickeln sich beim Belastungsvorgang oft so allmählich, daß sie zur Definition einer Proportionalitäts- oder Elastizitätsgrenze nicht ohne eine gewisse Willkür herangezogen werden können. Für willkürlich aus einem stetigen Übergang herausgegriffene Stadien sind aber nicht so einfache und leicht erkennbare Gesetzmäßigkeiten zu erwarten, wie für Größen von physikalisch grundlegender Bedeutung. In der Tat werde ich weiter unten (in Nr. 12) zwei Einflüsse nennen können, die die jüngste Vorgeschichte des Materials wohl auf die Elastizitätsgrenze, nicht aber auf die Fließgrenze ausübt.

Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, zunächst die Fließspannungen zu untersuchen. Je besser das rein plastische Verhalten der Materialien erforscht ist, desto leichter wird es sein, die verwickelteren Erscheinungen des Übergangs vom elastischen zum plastischen Zustand aufzuklären.

6. Ich gehe nun dazu über, eigene Experimente zu beschreiben, die bezweckten, die Plastizitätsbedingung der Metalle mit einer Genauigkeit zu ermitteln, die zur Entscheidung zwischen den umstrittenen Hypothesen genügt. Die Versuche wurden ausgeführt im Institut für angewandte Mechanik der Universität Göttingen. Die Anregung dazu ging von Herrn Prof. Dr. Nádai aus. Ihm habe ich zu danken für die stete Beratung und für die Unterstützung bei der Beschaffung der erforderlichen Hilfsmittel. Auch stammen von ihm mehrere der in diesem Aufsatz wiedergegebenen Gedanken. Ich danke ferner Herrn Prof. Dr. Prandtl für die zahlreichen Anregungen, mit denen er meine Arbeit gefördert hat. Eine Anzahl notwendige neue Vorrichtungen wurden von den Herren Prof. Dr. Prandtl und Dr. Nádai entworfen.

Als Versuchsmaterialien wurden als Vertreter zweier Typen Flußeisen (Fig. 1a) und Kupfer (Fig. 1c) gewählt. Außerdem wurde ein dem Institut geschenktes, zufällig geeignetes Nickelrohr untersucht.

Die Versuchskörper waren dünnwandige kreiszylindrische Rohre mit einem lichten Durchmesser zwischen 25 und 27 mm. Die Wandstärke wurde so gleichmäßig hergestellt, wie es mit den Mitteln des Instituts möglich war; sie betrug auf einer meist 18 cm, bei dem Rohre Fe III 4 nur 7 cm langen Strecke zwischen 0,6 und 1,6 mm und wies bei manchen Rohren Schwankungen bis 0,1 mm um den

Mittelwert auf. (Die Versuche an den Rohren mit noch unregelmäßigerer Wandstärke sind in den hier wiedergegebenen Diagrammen nicht berücksichtigt.)

Um von der Fabrikation herrührende Anisotropien soweit wie möglich zu beseitigen, sind die Rohre geglüht worden, die meisten im elektrischen Ofen[1]) unterm Wasserstoffstrom, und zwar die eisernen bei über 930° (unter 1000°), die kupfernen bei 500 bis 600°, das aus Nickel bei 900° C.

Danach wurden die Versuchskörper mittels Zeissscher Mikrometerschrauben ausgemessen. Ich benutzte dabei ein nach Angaben von Prandtl hergestelltes Instrument, mit dem man die Wandstärke von bis 30 cm langen nicht zu engen Rohren punktweise messen kann.

Zu den Versuchen wurden die Versuchskörper in eine 15-t-Zerreißmaschine mit Laufgewicht von Mohr und Federhaff eingebaut. Die Befestigungsvorrichtungen gestatteten, das eingebaute Rohr gleichzeitig durch Längszug und durch hydraulischen Innendruck zu belasten.

7. Bei dieser Belastung entsteht in der Rohrwand ein Spannungszustand, dessen Hauptachsen überall parallel der Zylinderachse, dem Zylinderradius und der auf beiden Richtungen senkrecht stehenden Tangente sind. Die Hauptspannungen seien in der angegebenen Reihenfolge σ_l, σ_r und σ_t genannt.

σ_r ist am inneren Zylindermantel gleich dem hydraulischen Innendruck, am äußeren Zylindermantel gleich Null. Die Funktionen, nach denen die Spannungen von den Halbmessern der übrigen Zylinderschichten abhängen, sind nicht bekannt. Wir können aber, da bei unseren geringen Wandstärken der Innendruck klein ist gegen σ_l und σ_t, diese Abhängigkeit durch lineare Funktionen annähern. Dann erhalten wir für die Hauptspannungen die Mittelwerte:

$$\sigma_l = \frac{g + \pi (r - h)^2 p}{f} = \frac{g + \pi (r^2 - 2 r h + h^2) p}{f},$$

$$\sigma_t = \frac{r - h}{2 h} p = \frac{\pi r^2 p}{2 \pi r h} - \frac{p}{2} = 2 \frac{F p}{f} - \frac{p}{2},$$

$$\sigma_r = -\frac{p}{2}$$

und bei Vernachlässigung von h^2 gegen r^2:

$$\sigma_l = \frac{g + F p}{f} - \frac{p}{2}.$$

Dabei sind g der von der Zerreißmaschine ausgeübte Längszug, p der absolute Betrag des Innendrucks, r das arithmetische Mittel des größten und des kleinsten Zylinderradius, h die halbe Wandstärke, $f = \pi (r + h)^2 - \pi (r - h)^2 = 4 \pi r h$ die Querschnittfläche und $F = \pi r^2$. Für die Hauptspannungsdifferenzen erhalten wir

$$\sigma_l - \sigma_r = \frac{g + F p}{f},$$

$$\sigma_t - \sigma_r = 2 \frac{F p}{f},$$

$$\sigma_l - \sigma_t = \frac{g - F p}{f}.$$

[1]) Der Helmholtzgesellschaft zur Förderung der physikalisch-technischen Forschung danke ich für den Röhrenofen von Heraeus, den ich bei meinen Versuchen benutzt habe.

Im folgenden werde ich zur Charakterisierung von Spannungszuständen noch eine mit μ bezeichnete Zahl benutzen. Sie wird dazu dienen, die Stärke der mittleren Hauptspannung auf die Stärken der äußeren Hauptspannungen zu beziehen. Dazu definiere ich sie so, daß

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} + \mu \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2}$$

ist, also

$$\mu = \frac{\sigma_2 - \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2}}{\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2}} = 2 \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sigma_1 - \sigma_3} - 1.$$

Wegen

$$\sigma_1 \geqq \sigma_2 \geqq \sigma_3$$

gilt

$$-1 \leqq \mu \leqq +1.$$

Und zwar ist bei einachsigem Zug $\mu = -1$, bei reinem Schub $\mu = 0$, bei einachsigem Druck $\mu = +1$.

Bei den oben näherungsweise berechneten durch Zug und Innendruck in dünnwandigen Rohren erzeugten Spannungszuständen ist μ nur vom Quotienten $\frac{g}{p}$ abhängig.

8. Mit jedem Versuchskörper wurden eine Anzahl Spannungs-Dehnungs-Kurven aufgenommen; und zwar wurde bei jedem Teilversuch das Verhältnis des Zuges g zum Innendruck p und damit die Größe μ konstant gehalten. Die Versuche wurden so geführt, daß die aufgenommenen Kurven als solche einer konstanten langsamen Fließgeschwindigkeit betrachtet werden können. Zu diesem Zwecke wurde, sobald der plastische Zustand erreicht war, immer nach durchschnittlich 0,1 Proz. größter Verlängerung 3 bis 5 Minuten gewartet und erst dann die Belastung ermittelt. Auf Anraten von Nádai wurde in jedem Teilversuch so lange (um etwa 0,6 Proz.) gedehnt, bis der Verlauf der rein plastischen Kurve erkennbar wurde. Dies Verfahren ermöglichte die gleich zu schildernde Methode der Elimination der Verfestigung und hat dadurch das oben begründete Studium der Fließspannungen (statt der Fließgrenze) veranlaßt.

In den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wurden als Ordinaten die größten Hauptspannungsdifferenzen $\sigma_1 - \sigma_3$ aufgetragen; als Abszissen wurden die axialen oder tangentialen Verlängerungen je Längeneinheit (ε_l oder ε_t) gewählt. Diese Verlängerungen konnten während der Ver-

suche mit geeigneten Apparaten gemessen werden. In den Diagrammen wurden sie zur Summe der gleichgerichteten Verlängerungen durch die vorangegangenen Teilversuche hinzugezählt. In Fig. 3 und 4 sind als Beispiele die Diagramme eines Eisenrohrs (Fe III 4) und eines Kupferrohrs (Cu 6) wiedergegeben. In meiner am Anfang erwähnten ersten Mitteilung in der ZS. f. angew. Math. u. Mech. 5, 143 ist das Diagramm des Eisenrohrs Fe III 5 abgebildet.

In die Reihe der Teilversuche an jedem Versuchskörper wurden eine Anzahl Versuche mit reinem Zug ($p = 0$, $\mu = -1$) aufgenommen. Die rein plastischen Teile der dabei ermittelten Kurven wurden durch interpolierende, in Fig. 3 und 4 gestrichelt gezeichnete Kurven verbunden. Diese geben offenbar die Abhängigkeit der Fließzugspannung σ_z von den vorangegangenen plastischen Dehnungen an. [Es ist möglich, daß die von den interpolierten und den interpolierenden Kurven zusammengesetzten σ_z-Kurven etwas anders verlaufen als die Kurven, die man aus ununterbrochenen reinen Zugversuchen erhalten haben würde; denn die Verfestigung bei der Verformung unter dreiachsigen Spannungszuständen kann ja in anderer Weise mit der größten Verlängerung zusammenhängen als bei der Verformung durch einachsigen Zug. Der Unterschied kann aber nur gering sein, da die σ_z-Kurven mit nur seltenen und geringen Schwankungen fast ebenso gleichmäßig (ohne Wendepunkte) ansteigen wie gewöhnliche Spannungs-Dehnungs-Kurven.]

Damit ist ein Mittel gewonnen, die bei der Ermittlung der Plastizitätsbedingung störende Verfestigung zu eliminieren. Man braucht nur auf jeder Teilkurve einen geeigneten Wert der aufgetragenen Differenzen der plastischen Hauptspannungen und an der interpolierenden Kurve den zur gleichen Dehnung gehörigen Wert σ_z abzulesen. Daraus errechnet man leicht den Quotienten $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z}$. Außerdem berechnet man aus dem konstant gehaltenen Quotienten $\frac{q}{p}$ den zugehörigen Wert von μ.

Man könnte noch einwenden, daß die Verfestigung möglicherweise eine gerichtete Erscheinung sei, d. h. bei Neubelastung eines vorher unter einem beliebigen Spannungszustand verfestigten Körperelements die Fließgrenze auch von der etwa gewechselten Orientierung des Hauptachsenkreuzes des Spannungstensors abhänge. Dagegen spricht aber, daß man gerichtete Festigkeitseigenschaften zwar bei sehr stark gedehnten Metallen, z. B. gezogenen Drähten und gewalzten Blechen, beobachtet hat, nicht aber bei den hier ins Auge gefaßten sehr viel geringeren Dehnungsgraden,

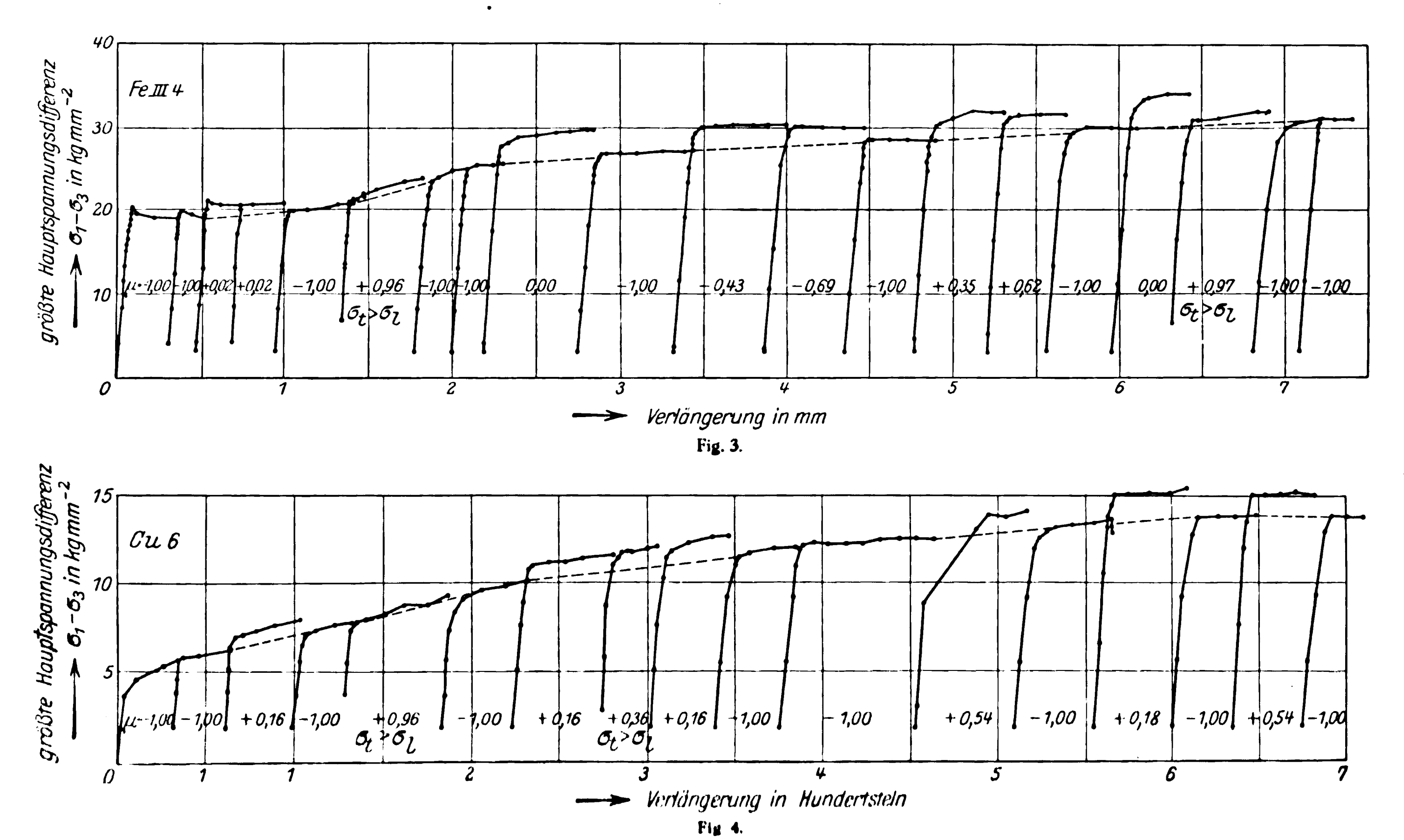

Fe III 4
größte Hauptspannungsdifferenz
σ1−σ3 in kg mm-2
Verlängerung in mm
Cu 6
größte Hauptspannungsdifferenz
σ1−σ3 in kg mm-2
Verlängerung in Hundertsteln

Fig. 3.

Fig. 4.

obwohl in manchen Fällen auch bei ihnen schon die Verfestigung einen beträchtlichen Teil der Fließspannungen ausmacht. Wir können also in der Tat, wie es in den in Nr. 3 unter a) bis g) genannten Hypothesen stillschweigend vorausgesetzt ist, die Festigkeit gegen bleibende Verformung als durch eine einzige Größe (hier σ_z) beschreibbar betrachten.

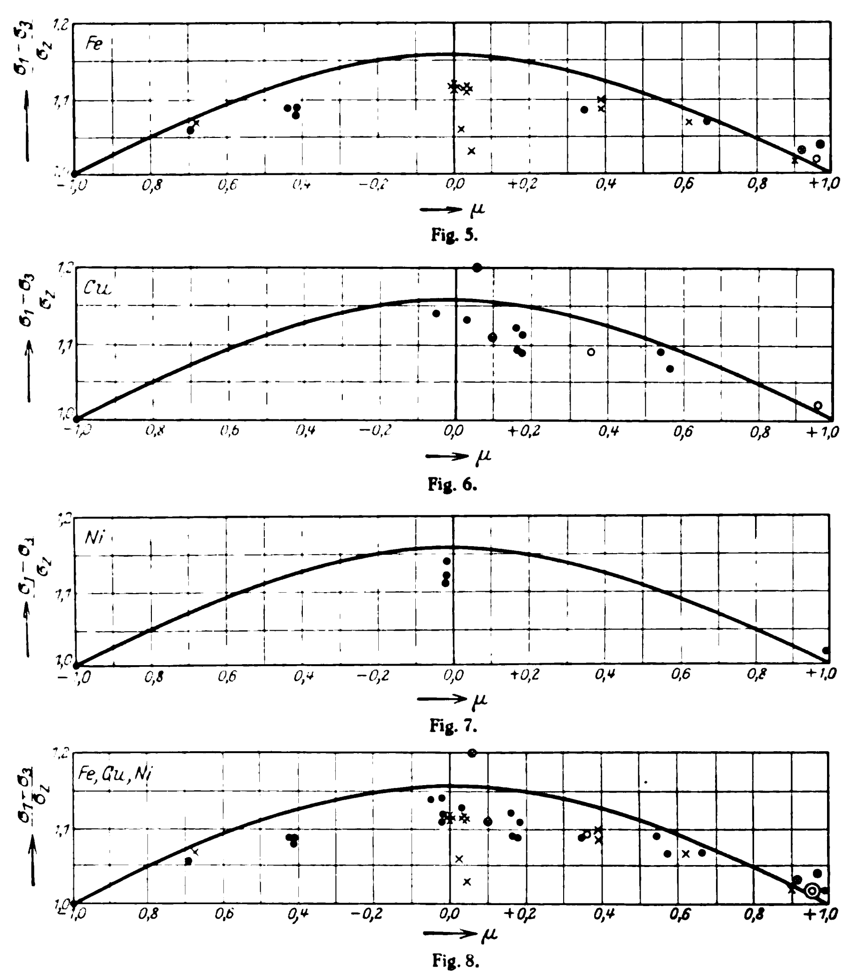


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Abhängigkeit der Fließspannungen von der mittleren Hauptspannung.

9. In den Diagrammen der Fig. 5 bis 8 sind die Resultate eingetragen. Nach der Definition von σ_z ist

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} = 1 \quad \text{für} \quad \mu = -1.$$

Der Umstand, daß auch für $\mu = +1$ sich $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} \approx 1$ ergeben hat, rechtfertigt die Annahme, daß bei allen hier beschriebenen Versuchen der Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Fließspannungen keine Rolle spielt; denn daß dieser Einfluß gering ist, ist bekannt, und daß er bei $\mu = +1$ gerade durch die Abhängigkeit der Fließschubspannung von der Größe μ aufgehoben werden sollte, ist unwahrscheinlich.

Die Versuche, bei denen $\sigma_t > \sigma_l$ war, sind durch die Zeichen ○ oder ⊗ gekennzeichnet. Sie unterscheiden sich von den Versuchen mit gleichem μ, aber mit $\sigma_l > \sigma_t$ (Zeichen • oder ×), nur in der Orientierung ihres Hauptachsenkreuzes im Versuchskörper: die Richtungen der oberen und der mittleren Hauptspannung sind miteinander vertauscht. Mit nur einer Ausnahme haben beide Versuchsarten Quotienten $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z}$ geliefert, die keine systematische Abweichung voneinander erkennen lassen. Daraus darf geschlossen werden, daß die Lage des Spannungstensors im Rohr trotz der auch nach dem Glühen wahrscheinlich noch vorhandenen Anisotropien des Materials innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die beobachteten Fließspannungen hatte.

Nach diesen Feststellungen wenden wir uns dem Vergleich der Messungen mit den Hypothesen zu. Zunächst bestätigt sich die schon bei der Besprechung der früheren Experimente behauptete Widerlegung der Dehnungshypothese und der von Becker vorgeschlagenen Kopplung der Dehnungs- und der Schubspannungshypothese; denn beide verlangen $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} > 1$ für $\mu = +1$. Aber auch die Schubspannungsbedingung und die für diese Versuche fast das gleiche voraussagende Normalspannungsbedingung sind mit den Diagrammen nicht zu vereinbaren. Denn jene verlangt $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} = 1$, und diese verlangt $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} \approx \frac{\sigma_1}{\sigma_z} = 1$.

Nach der Formänderungsenergiehypothese müßten (unter der Vernachlässigung $\sigma_r = 0$) die Beziehungen bestehen:

$$\sigma_1^2 + \left(\frac{\sigma_1}{2} + \mu\frac{\sigma_1}{2}\right)^2 - \frac{2}{m}\sigma_1 \cdot \left(\frac{\sigma_1}{2} + \mu\frac{\sigma_1}{2}\right) = \sigma_z^2,$$

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} = \frac{\sigma_1}{\sigma_z} = \sqrt{\frac{1}{1 + \left(\frac{1+\mu}{2}\right)^2 - \frac{2}{m}\frac{1+\mu}{2}}}$$

$$= \sqrt{\frac{4m}{5m - 4 + 2(m-2)\mu + m\mu^2}} \xrightarrow[\mu = +1]{} \sqrt{\frac{m}{2(m-1)}} < 0{,}9.$$

Demnach müßten die Punkte der Diagramme der Fig. 5 bis 8 auf einer Kurve liegen, deren Ordinaten bei $\mu = -1$ und bei $\mu = \frac{4-m}{m}$ (also zwischen $\mu = 0$ und $\mu = +\frac{1}{3}$) gleich 1, bei $\mu = +1$ kleiner als 0,9 sind und bei $\mu = \frac{2-m}{m}$ ein Maximum haben. Auch diese Voraussagen treffen nicht zu.

Bei weitem am besten von allen in Nr. 3 aufgezählten Plastizitätsbedingungen stellt die der konstanten Gestaltänderungsenergie den Sachverhalt dar. Sie behauptet:

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 + \sigma_3)^2 = 2\,\sigma_z^2,$$

$$(\sigma_1 - \sigma_3)^2 - (\sigma_1 - \sigma_3)(\sigma_2 - \sigma_3) + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 = \sigma_z^2,$$

$$(\sigma_1 - \sigma_3)^2\left(1 - \frac{1+\mu}{2} + \left(\frac{1+\mu}{2}\right)^2\right) = \sigma_z^2,$$

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} = \frac{2}{\sqrt{3+\mu^2}}.$$

Die der letzten Gleichung entsprechenden Kurven sind in die Diagramme der Fig. 5 bis 8 eingezeichnet. Sie stimmen dem Charakter nach gut überein mit den Streifen, in denen die die Messungen darstellenden Punkte sich häufen, und die Ordinatendifferenzen zwischen diesen Streifen und den eingezeichneten Kurven sind nirgends größer als 0,035.

10. Trotz dieser Übereinstimmung dürfen zwei Regelmäßigkeiten in den Abweichungen der Messungen von der Bedingung der konstanten Gestaltänderungsenergie nicht außer acht gelassen werden. Zwar sind die 3 Proz. mittlere Differenz zwischen Messungen und Hypothese von der Größenordnung der Streuung der Messungen; aber die Differenzen haben fast durchweg dasselbe Vorzeichen und sind am größten bei $\mu = 0$, am kleinsten bei $\mu = +1$. Es ist möglich, daß dem ein noch unbekannter Fehler der Versuchsmethode zugrunde liegt. Es kann aber auch sein, daß die wahre Plastizitätsbedingung noch eine andere ist als die der Gestaltänderungsenergie und mit dieser nur auf einige Hundertstel genau übereinstimmt. Schließlich kann es sich auch um einen Rest der nun zu besprechenden, anderen regelmäßigen Abweichung handeln.

In den Diagrammen der Fig. 5 und 8 sind zwei Punkte zu finden, deren Ordinaten wesentlich kleiner als die der anderen Punkte über der gleichen und den benachbarten Abszissen, aber immer noch größer als 1

sind. Solche kleineren Werte von $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z}$ sind in größerer Anzahl gemessen worden in den Versuchen, die an Eisenrohren mit weniger gleichmäßiger Wandstärke angestellt wurden und deshalb, weil vielleicht fehlerhaft, hier nicht wiedergegeben sind (in Fig. 3 meiner oben erwähnten ersten Mitteilung über dieses Thema sind sie durch Kreuze angedeutet). Nun zeigt eine dahingehende Überprüfung, daß die Versuche, aus denen diese aus der Reihe fallenden Resultate erhalten sind, stets zu den ersten an den ursprünglich jungfräulichen Eisenrohren gehören. Es scheint also, daß die Plastizitätsbedingung des jungfräulichen Eisens quantitativ ähnlicher der der konstanten Schubspannung sei und erst unter dem Einfluß der plastischen Verformung zu der der konstanten Gestaltänderungsenergie „heranreife". Vielleicht ist in diesem anscheinenden Wechsel der Plastizitätsbedingung einer der Gründe für die große Streuung mancher älteren Versuche über die Fließgrenze zu finden.

Man muß sich fragen, ob es sich bei diesem Wechsel der Plastizitätsbedingungen um einen Vorgang handelt, der in jedem homogenen quasiisotropen Körperelement stattfindet. Diese Auffassung ist zwar zulässig, kann aber durchaus nicht als durch die mitgeteilte Beobachtung bewiesen gelten.

Es ist nämlich bekannt [siehe z. B. A. Nádai][1]), daß ein einem Zugversuch unterworfener Eisenstab mit konstantem Querschnitt nicht an allen Stellen gleichzeitig beginnt, sich plastisch zu verhalten, daß vielmehr der plastische Zustand an einer Stelle zuerst erreicht wird und erst im Verlauf der Dehnung von dort aus sich ausbreitet. Um einen Anhalt darüber zu gewinnen, wie weit diese Ausbreitung der Plastizität meine Messungen beeinflußt hat, riet mir Nádai, nach jedem Teilversuch die Außendurchmesser der Versuchskörper mit der Mikrometerschraube nachzumessen. Da bei den meisten Versuchen die plastische Dehnung auch die Rohrweite veränderte, konnte man so feststellen, welche Querschnitte sich plastisch gedehnt hatten. Es zeigte sich, daß nicht nur die Eisen-, sondern auch die Kupferrohre erst um 1 bis 2 Proz. verlängert werden mußten, ehe sie sich auf der ganzen Meßstrecke gleichmäßig plastisch verhielten. An manchen Versuchskörpern wurde deutlich beobachtet, wie sie ihre Durchmesser im ersten Teilversuch nur an einem Ende der Meßstrecke änderten, im zweiten Teilversuch nur auf einer an-

[1]) A. Nádai, Die Fließgrenze des Eisens; Schweiz. Bauztg. 83, 157—160, 172—175, Nr. 14 und 15, 1924.

schließenden Teilstrecke, und zwar beidemal um annähernd den gleichen Betrag; im dritten Versuch erreichte die Plastizität das andere Ende der Meßstrecke, und von nun an stellten sich auf der ganzen Meßlänge annähernd gleiche Aufweitungen ein.

Demnach ist, solange die beschriebene Ausbreitung der Plastizität dauert, in jedem Augenblick der Vorgang der bildsamen Verformung beschränkt auf das Material in dünnen Grenzschichten zwischen schon plastisch und nur elastisch deformierten Teilen des Versuchskörpers, und es kann sein, daß diese Grenzschichten so dünn sind, daß sie nicht als quasiisotrop angesehen werden dürfen. Ohne die Voraussetzung der Quasiisotropie sind wir aber nicht in der Lage, die wahren Spannungen zu berechnen, und somit können wir aus den Versuchen, während deren sie nicht erfüllt war, keine Schlüsse auf die Plastizitätsbedingung der Körperelemente ziehen.

Dagegen muß nach der Ausbreitung der Plastizität die gemessene Plastizitätsbedingung annähernd identisch sein mit der der quasiisotropen Körperelemente, das sind solche Körperelemente, die klein sind gegen alle Körperausmaße, aber groß gegen die Kristallitgröße. Mit Rücksicht hierauf sind in den Diagrammen der Fig. 5 bis 8 die Versuche mit längs der Meßlänge stark schwankenden Aufweitungen durch Kreuze (× oder ⊗), die anderen durch Punkte ● oder Ringe ○ dargestellt.

Da die bessere Übereinstimmung der jungfräulichen Plastizitätsbedingung mit der Schubspannungsbedingung besonders häufig an denjenigen Eisenrohren beobachtet wurde, deren Querschnittfläche und deren Wandstärke innerhalb der Querschnitte stark schwankten, so muß angenommen werden, daß die Dauer des Ausbreitungsvorganges des plastischen Verhaltens über Körper mit annähernd konstantem Querschnitt außer von der Homogenität des Materials (und vielleicht auch der Oberflächenbeschaffenheit) auch stark von den Schwankungen des Querschnittes abhängt.

Auf die Plastizitätsbedingung der einzelnen Kristallite vermögen wir aus unseren Feststellungen keine Schlüsse zu ziehen. Es kann sein, daß sie der Schubspannungsbedingung gehorchen, und, wie Prandtl bemerkte, das andere Verhalten der quasiisotropen Metallkörper eine Folge ist der statistischen Unordnung der Kristallite[1]) (s. Nr. 14) oder jener wahrscheinlich in den Materialien vorhandenen Hohlräume, deren Bedeutung für die Bruchvorgänge von A. A. Griffith[2]) bewiesen worden ist.

---

[1]) Diskussionsbemerkung in der Versammlung der Gesellschaft für angewandte Mathematik und Mechanik am 6. bis 7. März 1925 in Dresden.

[2]) A. A. Griffith, The phenomena of rupture and flow in solids; Phil. Trans. (A) **221**, 163—198, 1921. The theory of rupture; Proc. of the first intern. Congr. f. appl. mech. Delft 1924, S. 55—63.

11. Von dem nun gewonnenen Standpunkte aus sei ein Blick geworfen auf eine Arbeit von P. Ludwik und R. Scheu[1]). Darin sind Versuche an Kupfer zur Ermittlung der Abhängigkeit der Fließspannungen von der Kaltverformung mitgeteilt. Die Verfasser finden für gleiche Grade der spezifischen Schiebung aus den Zug- und den Druckversuchen gleiche, aus den Torsionsversuchen um 14 Proz. höhere wahre Fließschubspannungen.

Indem die Verfasser die von ihnen am jungfräulichen Material bestätigte Schubspannungebedingung auch für ihre großen Dehnungen als gültig voraussetzen, ziehen sie die Verschiedenartigkeit der Fließvorgänge (Drehung der Gleitflächen im Material) unter Zug und Druck einerseits und unter Torsion andererseits zur Erklärung ihrer Beobachtung heran.

Nimmt man dagegen an, daß das verwendete Material der gleichen Plastizitätsbedingung gehorcht hat wie das von uns untersuchte Kupfer, so stimmen die Messungen von Ludwik und Scheu und die unseren überein bis auf den unterhalb der Fehlergrenze liegenden Betrag von 1,5 Proz. der Spannungen. Dabei ist zu bemerken, daß in allen unseren Versuchen die Fließvorgänge wesentlich gleichartig waren, insbesondere in bezug auf die Drehung der Gleitflächen im Material sich nicht so voneinander unterschieden, wie es die im Zug- (Druck-) und im Torsionsversuch tun.

12. Zum Schluß seien noch die beiden schon in Nr. 5 erwähnten Beobachtungen mitgeteilt, die beim Studium der Elastizitätsgrenze beachtet werden müssen. Nádai bemerkte als erster bei der Betrachtung der Spannungs-Dehnungs-Kurven (Fig. 3 und 4), daß in der Regel (nicht immer) bei denjenigen Teilversuchen, bei denen derselbe Wert von μ innegehalten worden war wie beim vorangegangenen Teilversuch, der Übergang von der elastischen Geraden zum rein plastischen Kurventeil knickartig ist, wie der in Fig. 1b abgebildete, dagegen ein Wechsel von μ einen mehr kurvenförmigen Übergang (Fig. 1c) bewirkt.

Über diese Erscheinung lagert sich noch ein bekannter, anderer Effekt: Läßt man auf eine plastische Verformung den nächsten Versuch erst nach mindestens einigen Stunden folgen, so werden die Abweichungen von der elastischen Geraden erst bei höheren Spannungen merklich als in dem Falle, daß man beide Versuche kurz hintereinander macht; bis-

[1]) P. Ludwik und R. Scheu, Vergleichende Zug-, Druck-, Dreh- und Walzversuche; Stahl und Eisen 45, 373—381, 1925, Nr. 11.

weilen ist die Belastungskurve sogar von Anfang an gekrümmt [vgl. z. B. F. Körber und W. Rohland[1])]. (Hier wie überall in diesem Aufsatze ist vorausgesetzt, daß der betrachtete Körper nach Beginn der ersten bildsamen Verformung keine Warmbehandlung mehr erfährt.)

Sehen wir von diesem Zeiteffekt ab, so erkennen wir, daß gegenüber dem gleichen Spannungszustande, unter dem das Material zuletzt bleibend verformt worden ist, die Elastizitätsgrenze um einen geringen Betrag unterhalb der Fließgrenze liegt, daß dagegen ein Wechsel des Spannungszustandes den Unterschied zwischen beiden Grenzen beträchtlich vergrößern kann. An dem Sonderfall der Aufeinanderfolge von Zug- und Druckversuchen ist diese Erscheinung schon längst beobachtet und als Bauschinger-Effekt bekannt. [Sie äußert sich in diesem Falle wegen der Gleichheit der Fließgrenzen als Erniedrigung der Elastizitätsgrenze. Neuere Arbeiten hierüber siehe G. Masing und M. Mauksch[2]).] Wir erkennen jetzt, daß er nicht auf den Wechsel von Zug- und Druckspannungen beschränkt ist, sondern auch schon durch einen Wechsel des Verhältnisses der mittleren zu den äußeren Hauptspannungen verursacht wird.

II. Die Fließgeschwindigkeiten.

13. Wir wenden uns nun dem plastischen Dehnungsgesetze zu. Die Fließgeschwindigkeiten eines quasiisotropen Körperelementes bilden einen symmetrischen Tensor. Seine 6 Komponenten müssen mit den 6 Komponenten des Spannungstensors durch 6 Gleichungen zusammenhängen. Davon sind 3 Gleichungen dadurch gegeben, daß die Hauptachsen der beiden Tensoren gleichgerichtet sein müssen [de Saint-Venant[3])]; denn für ein anderes Verhalten des Materials liegt kein Grund vor. Weiter ist bekannt, daß die Metalle erst bei großen bleibenden Verformungen ihr Volumen merklich ändern. Das ergibt für die Hauptachsen $\dot{\varepsilon}_1$, $\dot{\varepsilon}_2$, $\dot{\varepsilon}_3$

---

[1]) Friedrich Körber und Walter Rohland, Das elastische Verhalten kaltgereckten Stahles; Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforschung V, **35**, 37—54, 1924.

[2]) G. Masing und W. Mauksch, Einfluß der plastischen Dehnung und Stauchung auf die Festigkeitseigenschaften und inneren Spannungen des Messings. Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern IV, Nr. 1, S. 74—90, 1925.

[3]) M. de Saint-Venant, Mémoire sur l'établissement des équations de mouvements intérieurs opérés dans les corps solides ductiles au delà des limites où l'élasticité pourrait les ramener à leur premier état; C. R. **70**, 473—480, 1870; Journ. de math. pures et appl. (2) **16**, 308—316, Paris 1871.

des Tensors der Fließgeschwindigkeiten die die Volumenbeständigkeit ausdrückende Gleichung:

$$\dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 + \dot{\varepsilon}_3 = 0.$$

Die fünfte und sechste Gleichung müssen die Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeiten vom Spannungszustande beschreiben. Wenn wir aber auf die Kenntnis der Absolutwerte der Fließgeschwindigkeiten verzichten und uns auf langsame Fließgeschwindigkeiten beschränken, so können wir als fünfte Gleichung näherungsweise die Plastizitätsbedingung benutzen.

Über die nun allein noch fehlende sechste Beziehung wissen wir nur, daß, wenn zwei Hauptspannungen einander gleich sind, wegen der vorausgesetzten Quasiisotropie aus Symmetriegründen auch die beiden entsprechenden Hauptfließgeschwindigkeiten gleich sein müssen. Außerdem ist noch bekannt, daß bleibend tordierte Rundstäbe nur bei großen Verdrehungen ihren Durchmesser merklich ändern. Aus dieser Beobachtung und aus der Annahme, daß die gesuchte Beziehung ebenso wie die Plastizitätsbedingung wenig oder gar nicht vom hydrostatischen Druck abhängt, folgt, daß die mittlere Hauptfließgeschwindigkeit (das ist die mit der mittleren Hauptspannung gleichgerichtete Hauptfließgeschwindigkeit) null ist, wenn die mittlere Hauptspannung gleich dem arithmetischen Mittel der beiden äußeren ist. Bedienen wir uns der zu μ analog definierten Größe

$$\nu = \frac{\dot{\varepsilon}_2 - \frac{\dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_3}{2}}{\frac{\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_3}{2}} = 2\,\frac{\dot{\varepsilon}_2 - \dot{\varepsilon}_3}{\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_3} - 1$$

als Maß für die mittlere Hauptfließgeschwindigkeit, und wählen wir die Indizes der Hauptfließgeschwindigkeiten gleich denen der gleichgerichteten Hauptspannungen, so drücken sich diese Feststellungen aus durch:

$$\nu = -1 \text{ für } \mu = -1, \qquad \nu = 0 \text{ für } \mu = 0,$$
$$\nu = +1 \text{ für } \mu = +1.$$

Experimente, die zur Ermittlung der gesuchten allgemeinen Abhängigkeit der Größe ν von μ und gegebenenfalls vom hydrostatischen Druck dienen könnten, sind mir nicht bekannt geworden. Wohl aber sind einige Annahmen darüber in der Literatur vertreten worden.

14. Den de-Saint-Venantschen Gedanken von der Ähnlichkeit zwischen den Gesetzen der plastischen Formänderung fester Körper und denen der Strömung

zäher Flüssigkeiten[1])[2]) formulierte zuerst Lévy[3]) in Gleichungen, die in unserer Schreibweise lauten:

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_2} = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\dot{\varepsilon}_2 - \dot{\varepsilon}_3} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_3} \quad \text{oder} \quad \nu = \mu.$$

Sie sagen aus, daß die zeitlichen Ableitungen der bleibenden Schiebungen proportional seien den sie bewirkenden Schubspannungen. [Die aus diesem Ansatz und aus der Plastizitätsbedingung der konstanten Gestaltänderungsenergie folgenden Gleichungssysteme sind von R. v. Mises[4]) und H. Hencky[5]) behandelt worden.]

Haar und v. Kármán[6]) haben aus der annähernden Gültigkeit der Schubspannungsbedingung die Annahme abgeleitet, daß in der Richtung der mittleren Hauptspannung überhaupt keine bleibenden Dehnungen auftreten. Sie unterscheiden deshalb zwischen vollplastischen Zuständen mit

$$\mu = \pm 1 \quad \text{und} \quad \nu = \pm 1$$

(zwei Hauptspannungen und die beiden gleichgerichteten Hauptfließgeschwindigkeiten sind einander gleich), und halbplastischen Zuständen mit

$$-1 < \mu < +1 \quad \text{und} \quad \nu = 0$$

(die drei Hauptspannungen sind verschieden; die mittlere Hauptfließgeschwindigkeit ist null).

Nach einem bisher nicht veröffentlichten Gedanken von Prandtl kann diese Annahme für Metalle folgendermaßen verallgemeinert werden: Man weiß, daß bei der bleibenden Verformung von Metallen in den Kristalliten Gleitungen (Translationen im Sinne der Kristallographen) vor sich gehen unter nur geringer Drehung der Kristallite gegen ihre Umgebung. Da in den Kristalliten gewisse Ebenen (Gleitebenen) und darin gewisse Richtungen (Gleitrichtungen) ausgezeichnet sind, in denen allein Gleitungen stattfinden können, und im quasiisotropen Körper diese Gleitebenen und Gleitrichtungen auf alle Richtungen des Raumes gleichmäßig verteilt sind, so beginnen die bleibenden Verformungen mit Gleitungen in nur wenigen dafür günstig orientierten Kristalliten. Durch die dabei auftretenden lokalen Spannungserhöhungen werden auch die anderen Kristallite deformiert. Aus diesem Mechanismus ist zunächst eine Verfestigung (Orientierungsverfestigung) erklärbar [Tammann und Faust[7]),

---

[1]) Siehe Anmerkung 3, S. 931.

[2]) Der von de Saint-Venant mit „fluide visqueux" bezeichnete Begriff deckt sich nicht mit dem heutigen der zähen Flüssigkeit.

[3]) Maurice Lévy, Extrait du mémoire sur les équations générales des mouvements intérieurs des corps solides ductiles au delà des limites où l'élasticité pourrait les ramener à leur premier état. C. R. **70**, 1323—1325, 1870; Journ. de math. pures et appl. (2) **16**, 369—372, Paris 1871.

[4]) Siehe Anmerkung 4, S. 917.

[5]) Heinrich Hencky, Zur Theorie der plastischen Deformationen ...; Proc. of the first intern. Congr. f. appl. mech. Delft 1924, S. 312—316; ZS. f. angew. Math. u. Mech. **4**, 323—334, 1924, Nr. 4. Über langsame stationäre Strömungen in plastischen Massen ...; ebenda **5**, 115—124, 1925, Nr. 2. Die Bewegungsgleichungen beim nichtstationären Fließen plastischer Massen; ebenda **5**, 144—146, 1925, Nr. 2. Über das Wesen der plastischen Verformung; ZS. d. Ver. d. Ing. **69**, 695—696, 1253—1254, 1925, Nr. 20 und 39.

[6]) Alfred Haar und Theodor v. Kármán, Zur Theorie der Spannungszustände in plastischen und sandartigen Medien; Gött. Nachr. 1909, S. 204—218.

[7]) G. Tammann und O. Faust, ZS. f. phys. Chem. **75**, 1910. Gustav Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 1923.



v. Kármán[1])], die sich aber als ein nur geringer Anteil der wirklich beobachteten Verfestigung erwiesen hat. Ein weit überwiegender Teilbetrag der Verfestigung muß in innerkristallinischen Vorgängen begründet sein. Siehe Masing und Polanyi[2]). Außerdem aber liefert dieser Mechanismus — so erkannte Prandtl — auch Verlängerungen oder Verkürzungen in der mittleren Hauptrichtung des „statistischen" Spannungszustandes. Von der genauen Durchführung des Beweises sei hier abgesehen. Er führt jedenfalls zu dem Ergebnis, daß bei $-1 < \mu < 0$ und $0 < \mu < +1$ während der Ausbildung des rein plastischen Zustandes die Größe ν von Null an wächst bis sie wegen der Mehrzahl der Gleitrichtungen einen positiven oder negativen Wert erreicht, den sie bei weiterer Verformung unter konstantem μ beibehält. Dieser Grenzwert von ν hat dasselbe Vorzeichen wie μ und hängt außer von μ noch ab von den Winkeln zwischen Gleitebenen und Gleitrichtungen in den einzelnen Kristalliten.

Nach dem geschilderten Gedankenbilde beginnt der rein plastische Zustand, wenn in allen Kristalliten in einer Gleitrichtung die kritische Schubspannung erreicht ist und damit die Größe ν ihren Grenzwert erreicht hat. Die dazu notwendigen „statistischen" Schubspannungen sind gleich bei gleichen Beträgen, aber verschiedenen Vorzeichen von μ, und zwar am größten bei $\mu = 0$, am kleinsten bei $\mu = \pm 1$. Unser Gedankenbild liefert also eine Plastizitätsbedingung, die mit den Ergebnissen der Experimente (s. Nr. 9) qualitativ übereinstimmt.

Ein von M. Brillouin[3]) unter mehreren Voraussetzungen abgeleitetes System von Gleichungen des plastischen Verhaltens liefert ebenso wie die Haar-v. Kármánsche Annahme die Beziehung

$$\nu = 0 \quad \text{für} \quad -1 < \mu < +1.$$

15. Schon in Nr. 10 war davon die Rede, daß nach jedem der in Nr. 8 geschilderten Teilversuche die Außendurchmesser der Versuchskörper mit einer Mikrometerschraube nachgemessen wurden. Dies Verfahren, ursprünglich zu dem in Nr. 10 angegebenen Zwecke eingeführt, liefert auch einen Anhalt für das Verhalten der mittleren Hauptfließgeschwindigkeit.

Durch Mittelung der gemessenen Außendurchmesser über alle Querschnitte der Meßlänge wurde nach jedem Teilversuch der mittlere Außendurchmesser festgestellt. Der Quotient aus der Differenz und der halben Summe der mittleren Außendurchmesser nach und vor jedem Teilversuch ergab einen Mittelwert der in diesem Teilversuch erzeugten tangentiellen bleibenden Hauptdehnung ε_t. Daraus und aus der während der meisten Versuche gemessenen bleibenden Längsdehnung ε_l konnte die dritte bleibende Hauptdehnung

$$\varepsilon_r = -\varepsilon_l - \varepsilon_t$$

[1]) Th. v. Kármán, Festigkeitsversuche unter allseitigem Druck; Forschungsarbeiten a. d. Geb. d. Ingenieurw. Nr. 118, 1912.

[2]) G. Masing und M. Polanyi, Kaltreckung und Verfestigung; Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. 2, 177—245, 1923.

[3]) Marcel Brillouin, Équations d'état de la phase plastique d'un solide naturellement isotrope; C. R. 179, 1563—1566, 1924. Essai théorique sur la plasticité des solides; Ann. d. phys. (2) 8, 129—144, 1925.

und daraus die Größe

$$\bar{\nu} = 2\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} - 1$$

berechnet werden. $\bar{\nu}$ ist nach derselben Regel aus den bleibenden Hauptdehnungen gebildet wie ν aus ihren zeitlichen Ableitungen, den Hauptfließgeschwindigkeiten.

In den Diagrammen der Fig. 9 bis 12 sind für Eisen, Kupfer und Nickel getrennt und für alle zusammen die μ als Abszissen und die $\bar{\nu}$ als

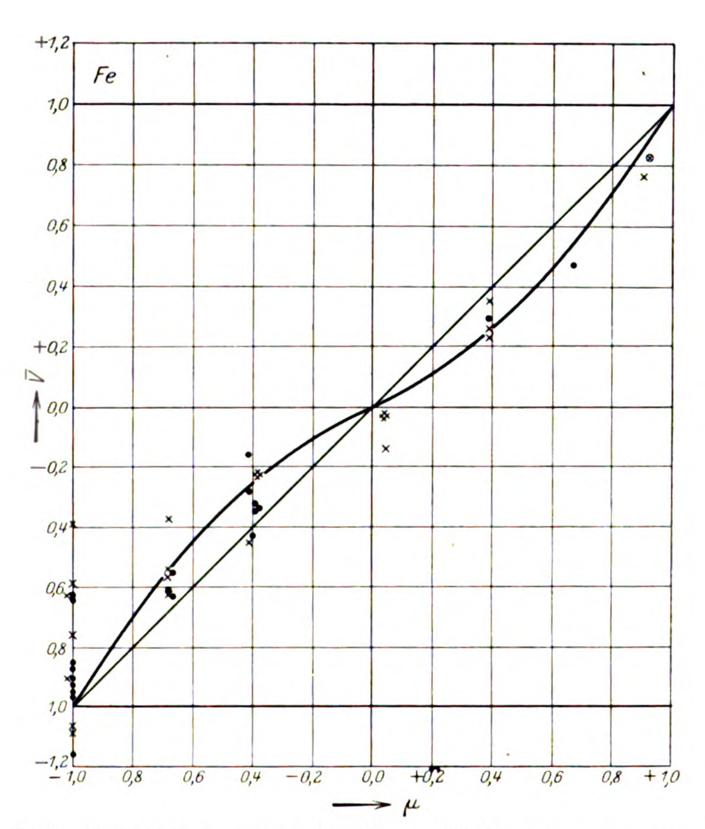


Fig. 9. **Abhängigkeit der mittleren Hauptdehnung von der mittleren Hauptspannung.**

Ordinaten aufgetragen (Bezeichnung der Versuche durch ●, ◦, ×, ⊗ wie in Fig. 5 bis 8). Aus der starken Streuung der die Messungen darstellenden Punkte bei $\mu = -1$, wo doch im Falle der Dehnung eines quasiisotropen Körperelementes aus Symmetriegründen notwendig $\bar{\nu} = -1$ sein muß, erkennt man, daß diese Messungen große Fehler enthalten. Immerhin

kann man die folgenden Betrachtungen daran knüpfen und sich damit eine erste Orientierung über die mittlere Hauptfließgeschwindigkeit verschaffen.

Wurden einige Teilversuche mit gleichem Verhältnis des Längszuges zum Innendruck, also mit gleichem Werte von μ, hintereinander am

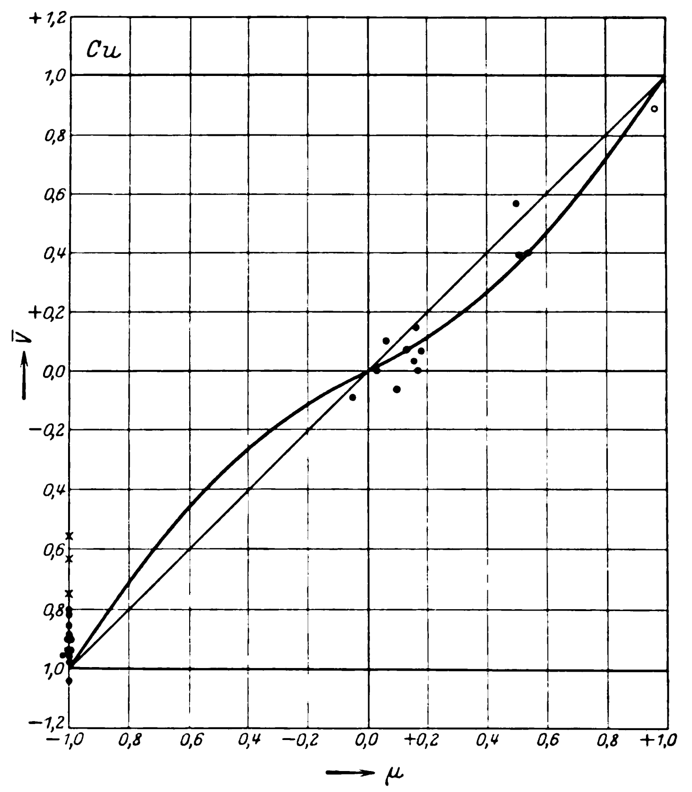


Fig. 10. Abhängigkeit der mittleren Hauptdehnung von der mittleren Hauptspannung.

gleichen Versuchskörper angestellt, so zeigten die aus den ersten dieser Versuche (bis zu Verlängerungen von zusammen etwa 1 Proz.) ermittelten Werte von $\bar{\nu}$ eine Tendenz zu wachsen, während die aus den folgenden Versuchen mit demselben μ ermittelten Werte ohne erkennbare Regelmäßigkeit um einen von μ abhängigen Grenzwert schwankten. Das anfängliche Wachsen von $\bar{\nu}$ war am deutlichsten bei den ersten Versuchen am jungfräulichen Material.

Da nun jeder Quotient aus zwei der durch einen Versuch erzeugten bleibenden Hauptdehnungen jedes Körperelements gleich einem zeitlichen

Mittelwert des Quotienten aus den entsprechenden Hauptfließgeschwindigkeiten, die während des Versuches dort geherrscht haben, sein muß, so muß mit der Größe $\bar{\nu}$ auch die Größe ν gewachsen sein und um einen von μ abhängenden Grenzwert geschwankt haben, und beide Grenzwerte müssen einander annähernd gleich sein.

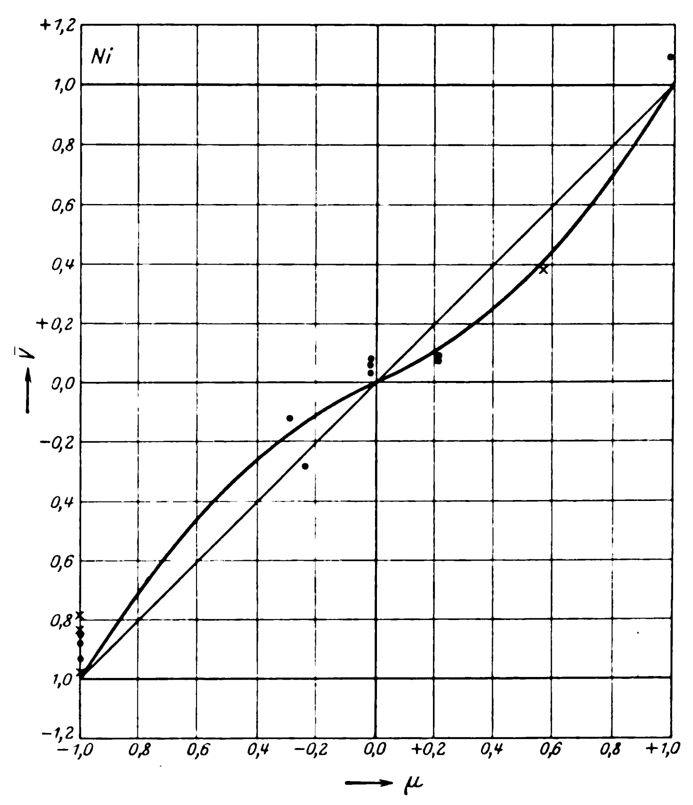


Fig. 11. Abhängigkeit der mittleren Hauptdehnung von der mittleren Hauptspannung.

Nun häufen sich die Punkte in den Diagrammen der Fig. 9 bis 12 in einem Streifen, der ebensogut die Gerade

$$\bar{\nu} = \mu$$

wie die der empirischen Formel

$$\bar{\nu} = \mu - 0{,}15 \sin(\mu \pi)$$

entsprechende geschweifte Kurve enthält. Demnach ist mit meinen Messungen sowohl der de-Saint-Venantsche Ansatz

$$\nu = \mu \quad .$$

verträglich als auch, wenigstens qualitativ, die in Nr. 14 skizzierte neue Hypothese; denn diese letztere dürfte bei quanti-

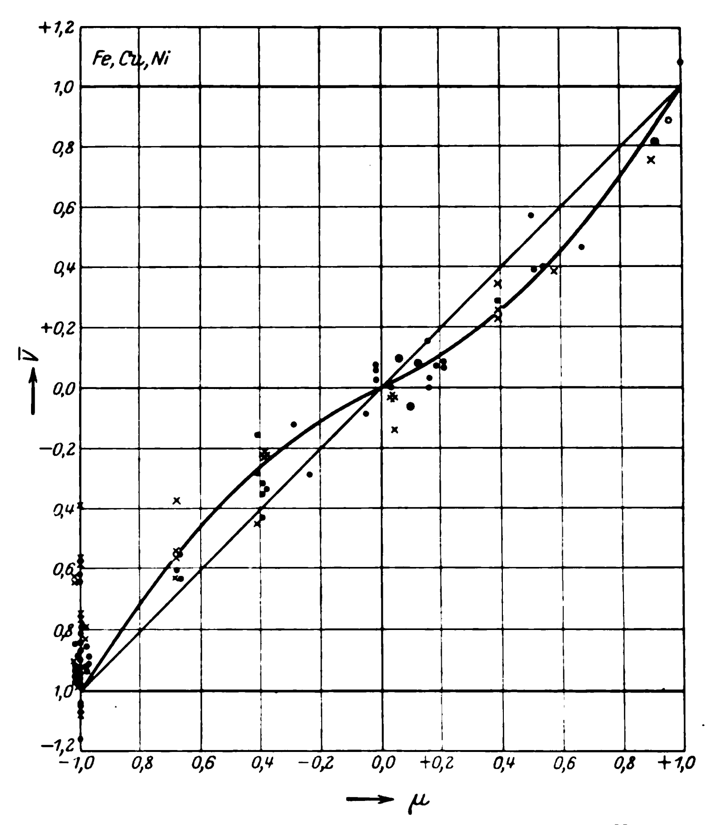


Fig. 12. Abhängigkeit der mittleren Hauptdehnung von der mittleren Hauptspannung.

tativer Durchführung Gleichungen liefern mit ähnlichem Charakter wie die eben empirisch gefundene Gleichung

$$\nu = \mu - 0{,}15 \sin(\mu \pi).$$

Dagegen sind meine Messungen weit davon entfernt, der Beziehung

$$\nu = 0 \text{ für } -1 < \mu < +1$$

zu entsprechen. Damit entfällt auch der Grund für die Unterscheidung zwischen vollplastischen und halbplastischen Zuständen.

Zusammenfassung.

An ausgeglühten dünnwandigen Eisen-, Kupfer- und Nickelrohren wurde durch Dehnungsversuche unter Längszug und Innendruck mit langsamen Dehnungsgeschwindigkeiten bei Zimmertemperatur festgestellt:

1. Bei geringen Verlängerungen verhalten sich die Eisenkörper so, als ob ihre Elemente im jungfräulichen Zustande der Plastizitätsbedingung der konstanten Schubspannung gehorchten, und erst infolge der bildsamen Verformung die Plastizitätsbedingung zu der der konstanten Gestaltänderungsenergie heranreifte. Da aber dieser Wechsel der Plastizitätsbedingung gleichzeitig erfolgt mit der Ausbreitung des plastischen Verhaltens von einer Stelle aus über den ganzen Versuchskörper und während dieser Ausbreitung das Material in jedem Augenblick nur innerhalb dünner nicht quasiisotroper Schichten fließt, so kann aus diesem Verhalten kein Schluß auf die wahre Plastizitätsbedingung der Körperelemente gezogen werden.

2. Bei Verlängerungen über 2 Proz. bis mindestens 12 Proz. gehorchen die quasiisotropen Körperelemente einer Plastizitätsbedingung, die auf etwa 3 Proz. genau mit der der konstanten Gestaltänderungsenergie übereinstimmt.

3. Die untersuchten Metalle verhalten sich gegenüber derselben Belastungsart, unter der sie zuletzt bleibend verformt worden sind, bis nahe an die Fließgrenze heran elastisch; gegenüber anderen Belastungsarten dagegen ist die Elastizitätsgrenze niedriger. Diese Abhängigkeit wird überdeckt durch gewisse zeitliche Nachwirkungen.

4. Nach der Ausbreitung des rein plastischen Zustandes über den ganzen Versuchskörper sind die zeitlichen Ableitungen der bleibenden Schiebungen nahezu proportional den entsprechend wirkenden Schubspannungen.

Institut für angewandte Mechanik der Universität Göttingen.

Arbeit und kinetische Energie in energetisch bevorzugten Inertialsystemen.

Von **Oskar Heimstädt** in Wien.

(Eingegangen am 25. März 1926.)

Unter „energetisch bevorzugten“ Inertialsystemen sollen kosmische Bezugssysteme verstanden werden, in welchen bewegte Massen die Energie ihrer astronomisch festgestellten Bewegung besitzen. Der Begriff der Arbeitsleistung, auf irdische Beschleunigungsvorgänge angewendet, muß mit Rücksicht auf die großen Energiedifferenzen, die schon bei kleinen Bewegungsänderungen parallel zur Erdbewegung auftreten, eine Erweiterung erfahren. Aus dem Energieprinzip folgt, daß die zur Durchführung von Bewegungsänderungen erforderliche potentielle Energie auf die schneller bewegte Masse übergeht. Bei der Rotationsbewegung von Körpern oder Massen treten in energetisch bevorzugten Inertialsystemen nur zentripetale Kräfte auf, welche einen direkten Austausch der verschiedenen kinetischen Energien der an dem Vorgang beteiligten Massen vermitteln. Es wird gezeigt, daß die auch in der klassischen Mechanik übliche relativistische Behandlung des Rotationsvorganges (mit Zentrifugalkräften als Folgen der Rotation) dem Trägheitssatz widerspricht.

In der Abhandlung „Über den nichtelastischen Stoß“ (ZS. f. Phys. **31**, 72, 1925) ist zur Festlegung der Energieverhältnisse bei Stoßvorgängen auf einer nur translatorisch bewegt gedachten Erde ein Trägheitssystem benutzt worden, welches am besten als ein energetisch bevorzugtes zu bezeichnen wäre. Man könnte es auch einfach ein erweitertes gegenüber dem in der bewegten Erde ruhenden nennen, das bisher einzig und allein zur Berechnung der kinetischen Energie irdischer Bewegungsvorgänge gebraucht worden ist.

In der klassischen Mechanik, deren Boden in diesen Ausführungen nicht verlassen werden soll, ist die Verwendung solcher Inertialsysteme zulässig, mag sie auch von Fachleuten angesichts der unerschütterten Herrschaft der Impulsgesetze und des Relativitätsprinzips zumindestens als überflüssig erklärt werden, weil sie einen Verzicht auf die bequeme und vor allen Dingen mathematisch elegante Rechnungshilfe der Transformationen bedeutet. Auch der Umstand, daß eine „absolutistische“ Behandlung der kinetischen Energie gegenüber der üblichen relativistischen so lange keine Vorteile bietet, als das Inertialsystem, welches die Energieverhältnisse auf der Erde beherrscht, nicht angegeben werden kann, ist als Einwurf zu erwarten. Hat man doch die Auswahl unter dreien, welche astronomisch besonders hervortreten: Das Sonnensystem, in welchem der Schwerpunkt der Massen des Sonnensystems ruht, das Fixsternsystem der Astronomie, gekennzeichnet durch die Bewegung des

Sonnensystems gegen den Apex[1]) und ein beiden übergeordnetes, durch die Beobachtungen der Bewegungen von außergalaktischen Nebeln und Sternhaufen gegeben [Strömberg[2]]), gegen welches die Erde eine Geschwindigkeit von etwa 300 km/sec hätte. Das dritte System würde eine große Ähnlichkeit mit dem Galileischen Raum Newtonscher Prägung aufweisen und ist insofern bemerkenswert, als unter Berücksichtigung der ungeheuren Geschwindigkeit der Erde die einfache Summierung der absoluten kinetischen Energien von unelastischen, einander stoßenden Körpern praktisch den Impulssatz ergibt.

Die relativistische Behandlungsmethode aller Bewegungsvorgänge ist in der klassischen Mechanik auf die Konstanz der Trägheit gegründet. Die Masse m ist in der Gleichung

$$X = \frac{m\,d^2 x}{d\,t^2} = m\,b, \qquad (1)$$

welche im Verein mit dem dritten Bewegungssatz als die Hauptstütze des Relativitätsprinzips anzusehen ist, von dem Bewegungszustand des Systems unabhängig, in welchem sich der Beschleunigungsvorgang abspielt. Es muß hervorgehoben werden, daß die Kraft oder Kraftkomponente X in dieser analytischen Fassung des zweiten Bewegungssatzes als eine einseitige Kraft auftritt, ohne irgendwelche Gegenwirkung. Alle bewegungsändernden „Kräfte", die in dem bewegten Bezugssystem ihren Ursprung haben, besitzen aber zwei Angriffs- oder Stützpunkte. Hätte man gerade den Umstand mehr berücksichtigt, daß an einem Beschleunigungsvorgang nach (1), wenn er sich in einem abgeschlossenen, allen äußeren Einwirkungen entzogenen System abspielt, zwei Massen beteiligt sein müssen, so wäre es nicht verborgen geblieben, daß eine von diesen Massen, wenn die Bewegung des Bezugssystems gegen ein Inertialsystem parallel zur X-Achse gerichtet ist, gegenüber dem Inertialsystem beschleunigt, die andere verzögert erscheint, und zweifellos wäre man zu Ergebnissen gelangt, die hinsichtlich des relativen Charakters der Bewegungsvorgänge von den herrschenden Anschauungen abweichen, wenn man der Erde die Energie ihrer kosmischen Bewegung zugesprochen hätte.

Welcher Art diese Abweichungen sind, soll an jenem Stoßversuch gezeigt werden, der zur Entscheidung der Frage vorgeschlagen wurde, ob der Energieverlust beim nichtelastischen Stoß als Haupt- oder Nebenwirkung anzusehen sei. (ZS. f. Phys. **31**, 647, 1925.) Zwei Körper

---

[1]) J. Bauschinger, Die astronomische Festlegung des Trägheitssystems. Naturw. **10**, 1005, 1922.

[2]) Naturw. **13**, 890, 1925.

von gleicher Masse werden entgegengesetzt beschleunigt und ihre kinetischen Energien durch nichtelastischen Stoß vernichtet. Der Versuch kann dadurch realisiert werden, daß man in einem Rohre, dessen Gewicht gegenüber dem der Stoßkörper klein ist, zwei nichtelastische Körper durch Gas- oder Federdruck auf entgegengesetzt gleiche Geschwindigkeiten bringt und durch nichtelastische Anschläge am Austritt aus dem Rohre hindert.

In relativistischer Behandlung findet dieser Vorgang eine recht einfache Darstellung. Nach der Beschleunigung haben beide Körper, deren Massen m_1 seien, die relativen Geschwindigkeiten $+v_1$ und $-v_1$, die Bewegungsgrößen $+m_1 v_1$ und $-m_1 v_1$ und die gleichen, aber gegeneinander wirkenden kinetischen Energien $\frac{1}{2} m_1 v_1^2$. Weil in diesem Falle die kinetischen Energien und Bewegungsgrößen der Körper entgegengesetzt gleich sind, können beide zur Bestimmung der resultierenden Bewegung herangezogen werden. Diese ist gleich Null; die Körper ruhen nach dem Stoße in dem Bezugssystem.

In einem gegen das erweiterte Inertialsystem bewegten Bezugssystem muß man bei diesem Vorgang zwei extreme Fälle unterscheiden. In dem ersten Falle, in welchem er sich in der zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene des Bezugssystems, der YZ-Ebene abspielt, besteht eine Ähnlichkeit mit dem vorher geschilderten. Es sei die Bewegung des Bezugssystems gegen das Inertialsystem mit v bezeichnet, die Geschwindigkeit der beiden Stoßkörper in der zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene nach der Beschleunigung mit $\pm v_1$. Die auf das Inertialsystem bezogene (absolute) Geschwindigkeit jedes Körpers ist dann $\sqrt{v^2 + v_1^2}$, die kinetische Energie $\frac{1}{2} m_1 v^2 + \frac{1}{2} m_1 v_1^2$. Der Zuwachs an kinetischer Energie beider Körper ist äquivalent dem Aufwand an potentieller Energie. Während der Beschleunigung dienen sich die Körper wechselseitig als Stützen und beim Stoße werden die Energiekomponenten $\frac{1}{2} m_1 v_1^2$ restlos vernichtet.

In dem anderen der beiden extremen Fälle, in welchem der Versuch in einer solchen Weise angestellt wird, daß die Bewegungsrichtung der beiden Stoßkörper parallel zu der Bewegungsrichtung des Bezugssystems ist, liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Zunächst ist es nicht angängig, von entgegengesetzt gleichen Beschleunigungen der Körper zu sprechen. Die Bewegung des Körpers mit der geringeren absoluten Geschwindigkeit $v - v_1$ ist verzögert, die des zweiten mit der Geschwindigkeit $v + v_1$ beschleunigt worden. Die absolute kinetische Energie des zweiten Körpers hat dann den Wert

$$L_2 = \frac{1}{2} m_1 v^2 + m_1 v v_1 + \frac{1}{2} m_1 v_1^2. \tag{2}$$

Diesen Ausdruck kann man auch folgendermaßen schreiben:

$$L_2 = \frac{1}{2} m_1 v^2 + \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \, 2 \frac{v}{v_1} + \frac{1}{2} m_1 v_1^2.$$

Die letzte Fassung läßt unmittelbar erkennen, daß der zweite Körper eine ungeheure Energiezunahme erfahren hat, wenn, der Wirklichkeit entsprechend, für v eine sehr große (kosmische) Geschwindigkeit angesetzt wird. Woher dieser große Energiezuwachs stammt, wird offenbar, wenn man das absolut genommene Arbeitsvermögen des ersten Stoßkörpers nach der Verzögerung seiner Bewegung hinschreibt. Es ist

$$L_1 = \frac{1}{2} m_1 v^2 - (m_1 v v_1 - \frac{1}{2} m_1 v_1^2). \tag{3}$$

Aus dem Vergleich von (2) und (3) geht hervor, daß die gesamte kinetische Energie, die der erste Körper eingebüßt hat, ebenso die zur Herbeiführung der Bewegungsänderung beider Körper aufgewendete potentielle Energie von dem Äquivalentbetrag $m_1 v_1^2$ auf den zweiten übergegangen ist. Wie aber kommt dieser Übergang zustande?

Die Antwort auf diese Frage ergibt sich aus dem Begriff der kinetischen Energie und durch Betrachtung des Zusammenhanges dieser Energieart mit der potentiellen durch die Arbeitsleistung, wenn diese Begriffe sinngemäß auf das erweiterte Inertialsystem übertragen werden. Ein bewegter Körper absorbiert bzw. reproduziert bei einer bestimmten gleichförmigen, positiven oder negativen Bewegungsänderung eine seiner Masse und dem halben Quadrat seiner Geschwindigkeit proportionale Menge potentieller Energie. Die bei der Verzögerung des ersten Körpers frei werdende potentielle Energie wird sofort bei der Beschleunigung des zweiten verbraucht. Daß die zusätzliche Energie, welche das geschilderte Spiel der beiden Körper erst ermöglicht, in der kinetischen Energie des zweiten, beschleunigten Körpers zum Vorschein kommt, liegt daran, daß die Zunahme der Energie dieses Körpers $m_1 v v_1 + \frac{1}{2} m_1 v_1^2$ nicht gleich der Energieabnahme $-(m_1 v v_1 - \frac{1}{2} m_1 v_1^2)$ des anderen ist. Die Verschiedenheit der Zu- und Abnahme hat ihren Grund in den ungleichen mittleren Geschwindigkeiten der beiden Körper während der Bewegungsänderung und der dadurch bedingten Ungleichheit der Arbeitsleistungen. Läuft der Vorgang in der Zeiteinheit und bei gleichbleibendem Druck p ab, so hat die auf den beschleunigten Körper gewendete Arbeit die Größe $p\,(v + \frac{1}{2} v_1)$, die von dem verzögerten Körper abgegebene Arbeit die Größe $p\,(v - \frac{1}{2} v_1)$, woraus sich, da p (in der Zeiteinheit) $= m_1 v_1$ ist, die angeführten Veränderungen des Arbeitsvermögens beider Körper direkt ergeben.

Die Summe von (2) und (3) ist

$$L_2 + L_1 = m_1 (v^2 + v_1^2). \quad (4)$$

Gelten die Impulsgesetze auch in dem erweiterten Inertialsystem, so ist $m_1 (v + v_1) + m_1 (v - v_1) = 2 m v$. Die zugeführte potentielle Energie von dem Äquivalentbetrage $m_1 v_1^2$ wird wieder restlos in molekulare Energieformen umgewandelt. Wird aber das Energieprinzip als bewegungsbestimmendes Moment herangezogen, so beschreibt die Gleichung (4) den idealen Ablauf des Prozesses. In dem Bezugssystem ist dann der Unterschied der resultierenden Bewegung von der nach den Impulssätzen zu ermittelnden

$$\Delta u = \sqrt{v^2 + v_1^2} - v \sim \frac{v_1^2}{2 v}.$$

Bei der Bewegungsänderung beider Körper in Richtung der Bewegung gegen das Inertialsystem kann nur der Körper mit der verzögerten Bewegung im eigentlichen Sinne als Stützenkörper bezeichnet werden. Daß die kinetische Energie, welche dieser einbüßt, samt der aufgewendeten potentiellen Energie auf den anderen, den Gegenkörper übergeht, steht im Einklang mit dem Energieprinzip. Dieses Prinzip erfordert es auch weiterhin, daß diese Erscheinung nicht nur bei dem geschilderten besonderen Falle der Bewegungsänderung zweier Körper gleicher Masse, sondern allgemein auftritt, wie auch das Massenverhältnis und die Anordnung von Stützen- und Gegenkörper gewählt werden. Die zugeführte potentielle Energie geht bei einer Beschleunigung zweier Massen parallel zur Bewegungsrichtung des Bezugssystems immer auf den absolut schneller bewegten Körper über. Das gilt auch für Fälle, in welchen beide Körper unter dem Einfluß eines Kraftfeldes oder einer Zentralkraft stehen, also auch für krummlinige Bewegungen, wenn die Bewegungsänderung der beiden Körper in Richtung der Bahntangente erfolgt, überhaupt dann, wenn Beschleunigung und Verzögerung Komponenten in Richtung der Bewegung gegen das Inertialsystem aufweisen. Geht die bei dem Vorgang umgesetzte potentielle Energie nicht restlos, wie es die Impulssätze verlangen, als kinetische Energie verloren, so gelangt man zu reaktionslosen Beschleunigungen in sich abgeschlossener Massensysteme, in welchen sich Vorgänge der geschilderten oder ähnlicher Art abspielen. Als solche Systeme sind aber wohl alle himmlischen Objekte zu betrachten, so weit sie nicht den Zuständen vollständiger Erstarrung oder Verflüssigung anheim gefallen sind. In dieser Weise erweitert und als bewegungsbestimmendes Moment herangezogen, führt das Prinzip der Konstanz der

Summe von kinetischer und potentieller Energie auf die Kantsche Kosmogonie zurück, die in ihrer ursprünglichen Form fallen mußte, weil sie mit den Impulsgesetzen nicht vereinbar war.

Die theoretischen Schwierigkeiten, welche der Kantschen Hypothese entgegenstanden, sind durch die Laplacesche Annahme eines rotierenden Urnebels beseitigt worden, aber in einer nicht allen Einwänden standhaltenden Weise. Die Schwierigkeiten würden restlos verschwinden, wenn eine reaktionslose Umwandlung potentieller Energie, welche in den Anfangsstadien der Entwicklung eines Fixsterns reichlich vorhanden ist, in kinetische möglich wäre. Die Entwicklung eines Planetensystems könnte von einem Riesenstern ausgehen, wenn man berücksichtigt, daß die Ursachen, welche zur Ablösung äquatorialer Teile des Fixsterns geführt haben, in den abgelösten Massen weiter wirksam sein müssen. Das würde eine Vergrößerung des Bahndurchmessers der planetarischen Massen zur Folge haben und die großen Entfernungen der äußersten Planeten im Sonnensystem erklärlich machen. Außerdem besteht noch die Frage, ob bei den gewaltigen Geschwindigkeiten und der hohen Temperatur der aufeinander wirkenden Gasmassen — bezeichnenderweise kommen nur nichtelastische Stöße in Betracht — wirklich eine restlose Umwandlung der überschüssigen kinetischen Energie in Atomenergie eintritt.

Unter Benutzung der indirekten Aussage des ersten Newtonschen Bewegungssatzes, daß die Massenträgheit eine Konstante ist, ergeben sich die beiden direkten Aussagen dieses Satzes über die Gleichförmigkeit und Geradlinigkeit der Bewegung einfach aus der Definition des erweiterten Inertialsystems. In einem solchen System ist jede Abweichung von der gleichförmigen und geradlinigen Bewegung verbunden mit einer Zuführung oder Abgabe kinetischer oder potentieller Energie. Von diesem Gesichtspunkt aus muß daher der Vorgang der Rotation in einem besonderen Lichte erscheinen, zumal die Rotation allgemein als eine Bewegung beschrieben wird, bei welcher wohl Kräfte (Ursachen) im Spiele sind, Energieänderungen auf Grund von Arbeitsleistungen aber nicht in Frage kommen.

Im allgemeinen kann der Vorgang in einem erweiterten Inertialsystem nur als Austausch kinetischer Energien von (mindestens zwei) Massenpunkten oder Körpern dargestellt werden, die sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten, aber nicht in derselben Geraden bewegen, wobei die Summe der kinetischen Energien der beteiligten Körper während des Vorganges keine Veränderung erfährt. Im besonderen müssen auch hier zwei extreme Fälle unterschieden werden wie bei der geradlinigen

Bewegungsänderung zweier Körper unter Zuführung potentieller Energie. Im ersten Falle läuft der Vorgang in einer Ebene ab, welche sich senkrecht zu der Richtung der Bewegung des Bezugssystems gegen das Inertialsystem erstreckt. Es gelangen dann, wenn zwei materielle Punkte von gleicher Masse m_1 miteinander in Reaktion stehen, die durch eine masselose Verbindung von der Länge $2r$ zusammengehalten werden, entgegengesetzte Komponenten $\frac{1}{2} m_1 v_1^2$ und $\frac{1}{2} m_1 (-v_1)^2$ der absoluten kinetischen Energie zum Austausch, wenn $v_1 = r\omega$ ist. (ω Winkelgeschwindigkeit der Drehung im Bezugssystem.) Die Vorzeichengebung soll nicht etwa eine Bezugnahme auf irgend ein Koordinatensystem bedeuten, sondern nur die Gegensätzlichkeit der im Austausch stehenden Energiekomponenten hervorheben, welche, direkt aufeinanderwirkend, sich als kinetische Energien vernichten würden[1]).

In dem andern der beiden extremen Fälle, zwischen welchen alle vorkommenden liegen, fällt die Richtung der Rotationsebene mit der Richtung der Bewegung gegen das absolute Inertialsystem zusammen. — Jeder der beiden mit der relativen Tangentialgeschwindigkeit v_1 im Kreise bewegten Massenpunkte m_1 hat nacheinander die absoluten Arbeitsvermögen

$$\tfrac{1}{2} m_1 (v + v_1)^2,\ \tfrac{1}{2} m_1 (v^2 + v_1^2),\ \tfrac{1}{2} m_1 (v - v_1)^2$$

und

$$\tfrac{1}{2} m_1 [v^2 + (-v_1)^2].$$

Die Übertragung des Arbeitsvermögens von einem der beteiligten Punkte auf den anderen erfolgt durch die Spannung p_1 des Verbindungsmittels. In beiden Fällen gilt die bekannte Beziehung

$$p_1 = \frac{m_1 v_1^2}{r} = p\frac{v_1}{r}.$$

Als Trägheitswirkungen treten in dieser Darstellung der Rotation nur Zentripetalbeschleunigungen auf. Diese Bezeichnung hat naturgemäß nur einen Sinn in dem bewegten und Beschreibungszwecken dienenden Bezugssystem, in welchem die Projektionen der auf das Inertialsystem bezogenen Bewegungen Kreise sind. Die Fliehkraftbeschleunigungen fehlen gänzlich, nicht etwa deshalb, weil der Vorgang als ein Schleudern beschrieben wurde, sondern der Entfall dieser Kräfte ist das Kennzeichen einer streng absolutistischen Behandlung. In einer solchen ist die

[1]) Wären die beiden absoluten kinetischen Energien $\frac{1}{2} m_1 (v^2 + v_1^2)$ und $\frac{1}{2} m_1 [v^2 + (-v_1)^2]$ als gleich anzusetzen, so könnten Trägheitswirkungen bei dieser Art der Rotation nicht auftreten, wenn die aus der Einführung des erweiterten Inertialsystems hervorgehende Definition der absoluten Bewegung gilt, daß ein bewegter Körper seine kinetische Energie bewahrt.



Zentripetalkraft die Ursache der Abweichung von der durch das Trägheitsgesetz geforderten Geradlinigkeit und Gleichförmigkeit einer sonst kräftefreien Bewegung. Die Rotation erscheint also durchaus als eine Folge, und zwar als die einzige Folge jener Ursache; mithin ist sie eine ungleichförmige Bewegung und, wenigstens in der Newtonschen Mechanik, ein dynamischer Vorgang.

Nach der relativistischen Behandlungsmethode der Rotation tritt — ein Ausnahmefall innerhalb der klassischen Mechanik — ein Zwang zur Durchführung einer Transformation ein, dem bewußt oder unbewußt, meistens unbewußt nachgegeben wird. Der Vorgang läßt sich relativistisch nur in einem Bezugssystem darstellen, in welchem das Zentrum der Kreisbewegung festliegt. Deshalb muß die Rotationsbewegung von allen translatorischen Elementen getrennt werden. Nur dann wird die Tangentialbeschleunigung $d v_1/d t = 0$ und die Rotation eines Massenpunktes zu einer gleichförmigen Bewegung, die dann aber nicht kräftefrei vor sich geht. Die zusätzliche Kraft ist die Zentripetalkraft $m_1 v_1^2/r$, eine Zwangskraft, die keine Arbeit leistet, weil ihr Vektor auf der Richtung der eigentlichen Bewegung, der momentanen Tangentialbewegung, senkrecht steht.

Auf diese Weise werden die Bewegungen der Massenpunkte eines rotierenden Systems zu relativen. Der Vorgang wird in das Gebiet der Kinematik gedrängt und dadurch transformationsreif. (Machsche Transformation.) Als Folge, und zwar als alleinige Folge der relativen Kreisbewegung eines Massenpunktes tritt jetzt eine radial nach außen gerichtete Kraft auf, die zusätzliche Fliehkraft, welche der früheren Zentripetalkraft entgegengesetzt gleich ist und ähnlich einer Gravitation ihren zweiten Angriffspunkt außerhalb des rotierenden Systems hat. Die Zentripetalkräfte, welche gegenüber der nun primär gegebenen Fliehkraft die Ruhe der Massenpunkte in dem relativ rotierenden System sichern, sind, wie der Gegendruck der Unterlagen schwerer Körper, sekundärer Natur und in mechanisch verbundenen Systemen die Verbindungskräfte oder Spannungen.

Hier tritt ein Widerspruch zutage. Um der Rotation den Charakter einer gleichförmigen Bewegung zu geben und dadurch der relativistischen Behandlung zugänglich zu machen, muß eine nach dem Zentrum der Bewegung gerichtete Zwangskraft eingeführt werden, damit der Zusammenhang mit dem ersten Bewegungssatz aufrecht erhalten bleibt. Der primäre Charakter dieser Kraft, der Zentripetalkraft, kann also nicht bezweifelt werden. Er steht ganz außer Frage, wenn man

die Rotationen von Himmelskörpern in die Betrachtung einbezieht, bei welchen die Zentripetalkräfte durch die Gravitationen gegeben sind. Da nun die Zentrifugalkraft nach Art und Größe der Zentripetalkraft gleich, aber entgegengesetzt gerichtet ist, so wird die Rotation der Himmelskörper notwendig zu einer kräftefreien krummlinigen Bewegung, zu einem Zwanglauf ohne Zwangskräfte. Das zeigt sich besonders auffällig, wenn man sagt, bei der Rotation von Himmelskörpern halten die wechselseitigen Schwerkräfte den wechselseitigen Zentrifugalkräften das Gleichgewicht. Im Rahmen der klassischen Mechanik geht bei der relativistischen Behandlung der Rotation der Zusammenhang mit dem Trägheitssatz verloren. Nur in einem bestimmten Falle, wenn nämlich die Himmelskörper ruhen, das Bezugssystem rotiert, wird die relativistische Deutung (mit Zentrifugalkräften als Folgen der Rotation) den Erscheinungen gerecht. In diesem Falle spielt aber offensichtlich der Trägheitssatz keine Rolle.

Autorenregister.



